

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC868 U.S. PTO

09/782440



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-332077

出 願 人

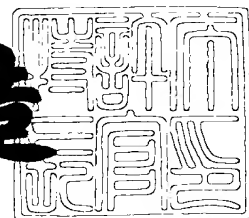
Applicant (s):

小足 克衛

2001年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3001616

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0428KK02

【提出日】 平成12年10月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府豊中市新千里東町2丁目7番C25-103号

 【氏名】 小足 克衛

【特許出願人】

 【識別番号】 500131963

 【氏名又は名称】 小足 克衛

【代理人】

 【識別番号】 100104581

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮崎 伊章

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2000- 83319

 【出願日】 平成12年 3月24日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 049456

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【物件名】 図面 1

 【包括委任状番号】 0005176

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 2次元表現によるスペクトル処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の分析対象物について、分析器の出力信号強度が、その時間、波数又は波長の関数として表されたスペクトルデータを準備し、 n を0以上の整数とし、 m を n とは異なる0以上の整数とした場合において、上記スペクトルデータについて、そのスペクトルプロファイル上の複数のデータ点についてそれぞれ、上記出力信号強度の、時間、波数又は波長に対する n 次微分値及び m 次微分値を演算し、 $x-y$ 座標系としての2次元座標面における x 座標が上記 n 次微分値であり、 y 座標が上記 m 次微分値である点を上記2次元座標面上にプロットして、上記スペクトルデータについての微分スペクトル2次元プロファイルを作成し、上記微分スペクトル2次元プロファイルに基づいて、上記スペクトルデータに関する所定の特徴情報を得る2次元表現によるスペクトルデータの処理方法であって、

上記特徴情報に基づいて、分析対象物のスペクトルプロファイルに含まれている成分バンドのうち、少なくとも1つの成分バンドに関するバンドパラメータを推定して、少なくとも1つの成分バンドを推定し、

分析対象物のスペクトルプロファイル又は微分スペクトル2次元プロファイルから、すでに推定された特定の1つ又は複数の成分バンドのプロファイル又は微分スペクトル2次元プロファイルを除くことで特定の成分バンド除去微分スペクトル2次元プロファイルを得て、この特定の成分バンド除去微分スペクトル2次元プロファイルに基づいて所定の特徴情報を得て、当該特徴情報に基づいて他の成分バンドに関するバンドパラメータを推定して、他の成分バンドを少なくとも1つ推定することを繰り返して順次成分バンドを推定することにより、

分析対象物のスペクトルプロファイルを構成する成分バンドを推定する2次元表現によるスペクトルデータの処理方法。

【請求項2】 成分バンドが、ガウス分布、ローレンツ分布又はこれらの混合型の分布のシングルバンドである請求項1記載の2次元表現によるスペクトル処理方法。

【請求項 3】 n が 1 及び／又は 3 であり、 m が $n + 1$ である請求項 1 又は 2 記載の 2 次元表現によるスペクトルの処理方法。

【請求項 4】 x 座標を 1 次微分値とし、 y 座標を 2 次微分値とした微分スペクトル 2 次元プロファイルにおいて、当該微分スペクトル 2 次元プロファイルの極小点を時間、波数又は波長 x_c とし、前記 x 軸との交点を x_p としたとき、

x_c を成分バンドのバンド中心位置と推定し、 x_p 近傍で当該微分スペクトル 2 次元プロファイル上の複数の点を変曲点の候補点とし、当該変曲点の候補点から下式により成分バンドのバンド幅の推定し、当該微分スペクトル 2 次元プロファイルから成分バンドのピーク高さを推定することにより、複数のバンドパラメータの候補を求め、

さらに、当該微分スペクトル 2 次元プロファイルからバンドパラメータに関する拘束条件を求め、バンドパラメータを推定する請求項 2 又は 3 記載の 2 次元表現によるスペクトルの処理方法。

$$bw = (1/K_p) |x_c - x_p|$$

(式中、 bw はガウス分布又はローレンツ分布のシングルバンドにおけるバンド幅の推定値である。 K_p は、シングルバンドがガウス分布の場合 0.42466 であり、ローレンツ分布の場合 0.288675 である。)

【請求項 5】 x 座標を 3 次微分値とし、 y 座標を 4 次微分値とした微分スペクトル 2 次元プロファイルにおいて、当該微分スペクトル 2 次元プロファイルの極大点を時間、波数又は波長 x_c とし、前記 x 軸との交点を x_q としたとき、

x_c を成分バンドのバンド中心位置と推定し、 x_q 近傍で当該微分スペクトル 2 次元プロファイル上の複数の点を 2 次変曲点の候補点とし、当該 2 次変曲点の候補点から下式により成分バンドのバンド幅の推定し、当該微分スペクトル 2 次元プロファイルから成分バンドのピーク高さを推定することにより、複数のバンドパラメータの候補を求め、

さらに、当該微分スペクトル 2 次元プロファイルからバンドパラメータに関する拘束条件を求め、バンドパラメータを推定する請求項 2 又は 3 記載の 2 次元表現によるスペクトルの処理方法。

$$bw = (1/K_q) |x_c - x_q|$$

(式中、 bw はガウス分布又はローレンツ分布のシングルバンドにおけるバンド幅の推定値である。 K_Q は、シングルバンドがガウス分布の場合0.31508であり、ローレンツ分布の場合0.16426である。)

【請求項6】 すでに推定された特定の成分バンドと、
分析対象物のスペクトルプロファイル又は微分スペクトル2次元プロファイルから、当該推定された特定の成分バンド以外の推定された成分バンドすべてを除去した相補推定成分バンドとが一致するように、

すでに推定されたバンドパラメータを調整する請求項1乃至5のいずれかの項に記載の2次元表現によるスペクトルデータの処理方法。

【請求項7】 スペクトルデータが、赤外スペクトル、可視スペクトル、紫外スペクトル、電子線スペクトル、X線スペクトル、 γ 線スペクトルまたはマイクロ波スペクトルによるデータである請求項1乃至6のいずれかの項に記載の2次元表現によるスペクトルの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分光分析における分析対象物のスペクトルデータの処理に微分演算を利用して、該分析対象物について正確な特徴情報を得るようにした2次元表現によるスペクトルデータの処理方法に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、一般に、分光分析（例えば、赤外線吸収スペクトル分析等）では、分析の対象となっている物質（以下、「分析対象物」と称する場合がある）を透過した光の強度スペクトル（透過度スペクトル）又は吸収された光の強度スペクトル（吸光度スペクトル）を測定し、該スペクトルの形態すなわちスペクトルプロファイルに基づいて分析対象物に関する種々の自然科学的な特徴ないしは情報（以下、「特徴情報」と称する場合がある）、例えば該分析対象物に含まれる物質の種類あるいは濃度等を得ている。このようなスペクトルプロファイルとしては、従来、分析対象物の透過光又は反射光の吸光度（あるいは強度）を、波数（ある

いは波長) に対して表したスペクトルプロファイル (以下、「吸光度・波数スペクトルプロファイル」と称する場合がある) が広く用いられている。このようなスペクトルプロファイルは多数の成分バンドが重畳して形成されていると考えることができる。

【0003】

このようなスペクトルプロファイルのデータの処理方法として、例えば、特開平11-148865号公報では、分光分析における分析対象物のスペクトルデータの処理に微分演算を利用する処理方法が開示されている。具体的には、所定の分析対象物について、分析器の出力信号強度が、その時間、波数又は波長の関数としてあらわされたスペクトルデータを準備し、 $n1$ を0以上の整数とし、 $n2$ を $n1$ とは異なる0以上の整数とした場合において、上記スペクトルデータについて、そのスペクトルプロファイル上の複数のデータ点についてそれぞれ、上記出力信号強度の、時間、波数又は波長に対する $n1$ 次微分値及び $n2$ 次微分値を演算し、2次元座標面における x 座標が上記 $n1$ 次微分値であり、 y 座標が上記 $n2$ 次微分値である点を上記2次元座標面上にプロットして、上記スペクトルデータについての微分スペクトル2次元プロファイルを作成し、上記微分スペクトル2次元プロファイルに基づいて、上記スペクトルデータに関する所定の特徴情報を得ることを特徴とする2次元表現によるスペクトルデータの処理方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平11-148865号公報に記載の処理方法では、分析対象物のスペクトルプロファイルに含まれる成分バンドが1つ(単数)である場合はその成分バンドを導くことができるが、分析対象物のスペクトルプロファイルが複数の成分バンドを含有し、それらの成分バンドが重畳している場合は、その複数の成分バンドをすべて導くことは困難であり、推定することさえも極めて困難である。特に、分析対象物のスペクトルプロファイルは、重畳した複数の成分バンドを有している場合が多い。そのため、特開平11-148865号公報に記載の方法では、複数の成分バンドを含有しているスペクトルプロファイルを

有する分析対象物については、その成分バンドのうち主要な成分バンドはある程度推定することができるが、主要でない成分バンド、すなわち、構成への寄与が少ない成分バンドや、重畳して個々の特徴が明確に現れていない成分バンドについては、推定することさえも極めて難しい。

【0005】

従って、本発明の目的は、複数の成分バンドを含有しているスペクトルプロファイルの有する分析対象物について、その複数の成分バンドを容易に推定することができるスペクトルデータの処理方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明では、特開平 1 1 - 1 4 8 8 6 5 号公報に記載の方法を基にして、さらなる改良を試み、鋭意検討の結果、所定の分析対象物について、分析器の出力信号強度が、その時間、波数又は波長の関数として表されたスペクトルデータを準備し、 n を 0 以上の整数とし、 m を n とは異なる 0 以上の整数とした場合において、上記スペクトルデータについて、そのスペクトルプロファイル上の複数のデータ点についてそれぞれ、上記出力信号強度の、時間、波数又は波長に対する n 次微分値及び m 次微分値を演算し、 $x - y$ 座標系としての 2 次元座標面における x 座標が上記 n 次微分値であり、 y 座標が上記 m 次微分値である点を上記 2 次元座標面上にプロットして、上記スペクトルデータについての微分スペクトル 2 次元プロファイルを作成し、上記微分スペクトル 2 次元プロファイルに基づいて、上記スペクトルデータに関する所定の特徴情報を得る 2 次元表現によるスペクトルデータの処理方法であって、

上記特徴情報に基づいて、分析対象物のスペクトルプロファイルに含まれている成分バンドのうち、少なくとも 1 つの成分バンドに関するバンドパラメータを推定して、少なくとも 1 つの成分バンドを推定し、

分析対象物のスペクトルプロファイル又は微分スペクトル 2 次元プロファイルから、すでに推定された特定の 1 つ又は複数の成分バンドのプロファイル又は微分スペクトル 2 次元プロファイルを除くことで特定の成分バンド除去微分スペクトル 2 次元プロファイルを得て、この特定の成分バンド除去微分スペクトル 2 次元

プロファイルに基づいて所定の特徴情報を得て、当該特徴情報に基づいて他の成分バンドに関するバンドパラメータを推定して、他の成分バンドを少なくとも1つ推定することを繰り返して順次成分バンドを推定することにより、

分析対象物のスペクトルプロファイルを構成する成分バンドを推定する2次元表現によるスペクトルデータの処理方法を採用した。

【0007】

すなわち、本発明は、すでに推定された特定の1つ又は複数の成分バンドを用いて、他の成分バンド（未だ推定されていないものや、より高い確度で推定したものなど）を推定して、順次成分バンドを推定していく方法である。

【0008】

具体的には、まず、微分スペクトル2次元プロファイルのスペクトルデータに関する所定の特徴情報に基づいて、分析対象物のスペクトルプロファイルに含まれている成分バンドのうち1つの成分バンド BD_i （ i は自然数）に関するバンドパラメータを推定して、成分バンド BD_i を推定する。

次に、前記分析対象物の微分スペクトル2次元プロファイルから成分バンド BD_i の微分スペクトル2次元プロファイルを除去して、 BD_i 成分バンド除去微分スペクトル2次元プロファイルを作成するか、または前記分析対象物のスペクトルプロファイルから成分バンド BD_i のプロファイルを除去して BD_i 成分バンド除去スペクトルプロファイルを得て、 BD_i 成分バンド除去微分スペクトル2次元プロファイルを作成する。

その後、当該 BD_i 成分バンド除去微分スペクトル2次元プロファイルに基づいて所定の特徴情報を得て、当該特徴情報に基づいて分析対象物のスペクトルプロファイルに含まれている成分バンドのうち、成分バンド BD_i 以外の成分バンド BD_j （ j は i とは異なる自然数）に関するバンドパラメータを推定して、成分バンド BD_j を推定する。

【0009】

次に、前記分析対象物の微分スペクトル2次元プロファイルから成分バンド BD_j 、または成分バンド BD_i 及び成分バンド BD_j の微分スペクトル2次元プロファイルを除去して、少なくとも成分バンド BD_j を除去した BD_j 成分バン

ド除去微分スペクトル2次元プロファイルを作成するか、または前記分析対象物のスペクトルプロファイルから成分バンド BD_j 、または成分バンド BD_i 及び成分バンド BD_j のプロファイルを除去して、少なくとも成分バンド BD_j を除去した BD_j 成分バンド除去スペクトルプロファイルを得て、 BD_j 成分バンド除去微分スペクトル2次元プロファイルを作成する。

その後、当該 BD_j 成分バンド除去微分スペクトル2次元プロファイルに基づいて所定の特徴情報を得て、当該特徴情報に基づいて成分バンド BD_j 以外の1つの成分バンド BD_k (k は少なくとも j とは異なる自然数)に関するバンドパラメータを推定して、成分バンド BD_k を推定する。

【0010】

このようにして、成分バンドの推定、推定された単数又は複数の成分バンドに関する情報が分析対象物に関する情報から除去された微分スペクトル2次元プロファイルの作成、この微分スペクトル2次元プロファイルに基づく所定の特徴情報の取得、およびこの特徴情報に基づく他の成分バンドの推定の操作を繰り返して、分析対象物のスペクトルプロファイルに含まれる成分バンドについて、すでに推定された単数又は複数の成分バンドを用いて他の成分バンドを順次推定していく方法である。

【0011】

分析対象物のスペクトルデータについての微分スペクトル2次元プロファイルにおいて、主要な成分バンドについての特徴情報はある程度識別されるが、主要でない成分バンドについての特徴情報は、微小なため、または、当該成分バンドと重畳している他の成分バンドの特徴情報と重なり合っているため、それ自身の特徴情報が不明瞭となって、識別することが難しい。特に、重畳している成分バンドが主要な成分バンドの場合は、その主要でない成分バンドの方はその特徴情報が殆ど識別されえないと言える。しかし、本発明の解析方法のように、まず、分析対象物のスペクトルプロファイルの微分スペクトル2次元プロファイルの特徴情報から推定される主要な成分バンドに関する情報（例えば、スペクトルプロファイル）を、分析対象物の情報（例えば、スペクトルプロファイル）から除去して、その除去後のスペクトルプロファイルに基づいた微分スペクトル2次元プ

ロファイルを作成すると、その主要な成分バンドの重畳により隠されていた成分バンドの特徴情報が現れ、重畳により隠されていた成分バンドの特徴情報を得ることができ、分析対象物のスペクトルデータについての微分スペクトル2次元プロファイルのみでは得ることが全くできなかった特徴情報を得ることができる。そして、すでに推定された単数又は複数の成分バンドについて、推定された単数又は複数の成分バンドのプロファイルを分析対象物の情報（例えば、スペクトルプロファイル）から除去し、その除去されたもの（例えば、スペクトルプロファイル）に基づく微分スペクトル2次元プロファイルを用いて特徴情報を得て、他の成分バンドを推定するという操作を繰り返すことにより、分析対象物のスペクトルプロファイルに含まれている成分バンドを順次、より正確に推定することができる。

【0012】

このようにして、分析対象物のスペクトルプロファイルに含まれている成分バンドを単数又は複数推定して、その単数又は複数推定した成分バンドのプロファイル又は微分スペクトル2次元プロファイルを分析対象物のスペクトルプロファイル又は微分スペクトル2次元プロファイルから除去して得られた微分スペクトル2次元プロファイルを用いて、他の成分バンドを順次導き出すことを「バンドストリッピング (Band Stripping)」と称する。

【0013】

従って、本発明の方法を用いると、容易に、分析対象物のスペクトルプロファイルに含まれている成分バンドを推定することができる。

【0014】

本発明の好適な態様では、成分バンドが、ガウス分布、ローレンツ分布又はこれらの混合型の分布のシングルバンドである。

【0015】

本発明では、 n が1及び／又は3であり、 m が $n+1$ であるであることが好ましい。 n と m との組み合わせが、 $(n, m) = (1, 2)$ 、 $(3, 4)$ であると、スペクトルデータに関する特徴情報が明確に現れる。そのため、 $(n, m) = (1, 2)$ 及び／又は $(3, 4)$ の組み合わせで、微分スペクトル2次元プロフ

ファイルを作成すると、特徴情報を得やすくなる。

【0016】

本発明の2次元表現によるスペクトルの処理方法では、 x 座標を1次微分値とし、 y 座標を2次微分値とした微分スペクトル2次元プロファイルにおいて、当該微分スペクトル2次元プロファイルの極小点を時間、波数又は波長 x_c とし、前記 x 軸との交点を x_p としたとき、 x_c を成分バンドのバンド中心位置と推定し、 x_p 近傍で当該微分スペクトル2次元プロファイル上の複数の点を変曲点の候補点とし、当該変曲点の候補点から下式により成分バンドのバンド幅の推定し、当該微分スペクトル2次元プロファイルから成分バンドのピーク高さを推定することにより、複数のバンドパラメータの候補を求め、さらに、当該微分スペクトル2次元プロファイルからバンドパラメータに関する拘束条件を求め、バンドパラメータを推定する2次元表現によるスペクトルの処理方法を好適に用いることができる。

【0017】

$$bw = (1/K_P) |x_C - x_P| \quad (1)$$

(式中、 bw はガウス分布又はローレンツ分布のシングルバンドにおけるバンド幅の推定値である。 K_P は、シングルバンドがガウス分布の場合0.42466であり、ローレンツ分布の場合0.288675である。)

【0018】

また、本発明の2次元表現によるスペクトルの処理方法では、 x 座標を3次微分値とし、 y 座標を4次微分値とした微分スペクトル2次元プロファイルにおいて、当該微分スペクトル2次元プロファイルの極大点を時間、波数又は波長 x_c とし、前記 x 軸との交点を x_Q としたとき、 x_c を成分バンドのバンド中心位置と推定し、 x_Q 近傍で当該微分スペクトル2次元プロファイル上の複数の点を2次変曲点の候補点とし、当該2次変曲点の候補点から下式により成分バンドのバンド幅の推定し、当該微分スペクトル2次元プロファイルから成分バンドのピーク高さを推定することにより、複数のバンドパラメータの候補を求め、さらに、当該微分スペクトル2次元プロファイルからバンドパラメータに関する拘束条件

を求め、バンドパラメータを推定する 2 次元表現によるスペクトルの処理方法を好適に用いることができる。

【0 0 1 9】

$$b w = (1 / K_Q) | x_C - x_Q | \quad (2)$$

(式中、b w はガウス分布又はローレンツ分布のシングルバンドにおけるバンド幅の推定値である。K_Q は、シングルバンドがガウス分布の場合 0. 3 1 5 0 8 であり、ローレンツ分布の場合 0. 1 6 4 2 6 である。)

【0 0 2 0】 本発明では、すでに推定された特定の成分バンドと、分析対象物のスペクトルプロファイル又は微分スペクトル 2 次元プロファイルから、当該推定された特定の成分バンド以外の推定された成分バンドすべてを除去した相補推定成分バンドとが一致するように、

すでに推定されたバンドパラメータを調整する 2 次元表現によるスペクトルデータの処理方法を好適に用いることができる。

【0 0 2 1】

前記バンドストリッピング方法では、個々の成分バンド単独ではその成分バンドのパラメータ値を詳細には導き出すことができず、最適化を図ることができない場合がある。これは、隣接している成分バンドがオーバーラップしており、ある特定の成分バンドのパラメータ値が大き過ぎたり小さ過ぎたりすると、その過不足が隣接する成分バンドのパラメータ（バンド中心位置、バンド幅、ピーク高さ）に影響を与えるためである。そのため、本発明では、相補推定成分バンドを導入し、より一層正確な成分バンドのパラメータ値を推定することができる。

【0 0 2 2】

特定の推定成分バンドとその相補推定成分バンドとの一致は、例えば、D 1 - D 2 プロットでの両曲線における同波数線の距離の総和を最小化する方法が考えられる。特定の推定成分バンドのパラメータを調整し、両者の一致を図ることにより推定パラメータが真値に近づいていく。また、相補推定成分バンドの対称性を改善することにより、隣接するバンドのパラメータの最適化を行う。すなわち、特定の推定成分バンドのパラメータを調整することにより、隣接する相補推定

成分バンドの対称性を改善する。このように、相補推定成分バンドを導入し、すでに得られた推定バンドパラメータの最適化を図ることを、「コンプリメンタリマッチング (Complementary Matching)」と称する。

【0023】

本発明では、スペクトルデータとしては、赤外スペクトル、可視スペクトル、紫外スペクトル、電子線スペクトル、X線スペクトル、 γ 線スペクトルまたはマイクロ波スペクトルによるデータが好適に用いられる。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を図面に基づいて詳細に説明する。図1は、3つの成分バンドがオーバーラップしたスペクトルプロファイルのグラフで、コンピュータで作成されたものである。このグラフから成分バンドを推定する方法を説明する。

【0025】

本発明の処理方法で処理する基本バンドの形状として、ガウス分布を有するシングルバンド (ガウス型シングルバンド)、ローレンツ分布を有するシングルバンド (ローレンツ型シングルバンド)、ガウス型およびローレンツ型の混合型のシングルバンドが考えられる。

【0026】

ガウス型シングルバンドは、下記式 (3) で表される。

$$BD_G(x) = ph_G \exp \left\{ -4 \log 2 \left(x - bc_G \right)^2 / bw_G^2 \right\} \quad (3)$$

(式中、 bc_G はバンド中心位置、 ph_G はピーク高さ、 bw_G はバンド幅である。)

【0027】

ローレンツ型シングルバンドは、下記式 (4) で表される。

$$BD_L(x) = ph_L / \left\{ 1 + 4 \left(x - bc_L \right)^2 / bw_L^2 \right\} \quad (4)$$

(式中、 bc_L はバンド中心位置、 ph_L はピーク高さ、 bw_L はバンド幅である。)

【0028】

ガウス型およびローレンツ型の混合型シングルバンドは、下記式（5）で表される。

$$BD_m(x) = m BD_G(x) + (1-m) BD_L(x) \quad (5)$$

（式中、 $BD_G(x)$ は式（3）で表されるガウス型シングルバンド、 $BD_L(x)$ は式（4）で表されるローレンツ型シングルバンド、 m は $0 < m < 1$ なる実数である。）

【0029】

式（3）～（5）において、バンド中心位置はピーク中心位置に相当する。バンド高さはピーク高さに相当し、バンド中心位置における高さである。また、バンド幅は、バンド高さがピーク高さの $1/2$ のところの全幅（Full Width at Half Height）である。したがって、バンド幅はバンド高さがピーク高さの $1/2$ のところの2つの x 座標間の距離である。

【0030】

本発明では、スペクトルプロファイルに含まれているシングルバンドの成分バンドを求めるために、スペクトルに1次又は高次の微分を行って、その1次又は高次の微分値を用いて、特徴情報を得ている。なお、本明細書では、 y 軸の量を x 軸に関して n 次微分したものを「 n 次微分スペクトル」と称する。また、 $x-y$ 座標系としての2次元座標面において、少なくともいずれかの1つの軸に n 次微分値をとったものを「微分スペクトル2次元プロファイル」と称し、特に、 x 軸に n 次微分値、 y 軸に m 次微分値をとったものを「 $n-m$ 次微分スペクトル2次元プロファイル」と称する。また、当該 $n-m$ 次微分スペクトル2次元プロファイルを「 D_n-D_m プロット」と称する場合がある。

【0031】

図1は、3つのガウス分布の成分バンド BD_1 、 BD_2 および BD_3 がオーバーラップした $OV_3 (= BD_1 + BD_2 + BD_3)$ と、各成分バンドのスペクトルプロファイルである。すなわち、下記式（6）により計算される成分バンドを加算したものが OV_3 である。

$$BD_i(x) = ph_i \exp \{ -4 \log 2 (x - bc_i)^2 / bw_i^2 \}$$

(6)

(式中、 i は 1、2 または 3 で、 i 番目の成分バンドを意味する。添え字 i は i 番目のバンドを表し、 bc_i はバンド中心位置、 ph_i はピーク高さ、 bw_i はバンド幅である。)

【0032】

スペクトルプロファイルは、数値解析ソフトウェア Mathematica (ver.2.2、Wolfram Research, Inc., IL) によって作成したものである。成分バンドの各パラメータは以下のとおりである。成分バンドの推定では、パラメータは未知として扱うが、途中の説明で真のパラメータを利用することがある。また、Mathematica は解析や作図にも使用した。微分操作は、数値微分ではなく解析微分を行い、0.01 間隔のデジタル化を行い、デジタル微分のエラーを回避している。

成分バンド BD_1 : $bc_1 = -0.5978$

$bw_1 = 1.1070$

$ph_1 = 0.6504$

成分バンド BD_2 : $bc_2 = 0.0012$

$bw_2 = 0.9643$

$ph_2 = 1.0630$

成分バンド BD_3 : $bc_3 = 0.4533$

$bw_3 = 0.8078$

$ph_3 = 0.8123$

【0033】

なお、通常のスペクトルプロファイルでは、 x 座標は、波数、波長や時間を表し、 y 座標は、吸光度や透過度などを表す。便宜上、 x 座標は波数を、 y 座標は吸光度を表すものとして説明する。また、 x 座標の範囲を $-2 \leq x \leq 2$ 、 y 座標の範囲を $0 \leq y \leq 2$ としている。

【0034】

本発明の処理方法では、与えられたスペクトルに対して、初めに微分操作や 2 次元プロファイルを作成し、特徴情報を得て、少なくとも 1 つの成分バンドのパ

ラメータを推定する。そのためには、成分バンドの特徴点を説明する。

【0035】

(成分バンドの特徴点)

図1に、3つのバンド成分のうち、最もシャープな(最もバンド幅が狭い)成分バンド BD_3 についてのみ、特徴点を示している。点 T_3 ($x_{T_3}=0.4533$)は頂点である。(x_{T_3} とは、点 T_3 の x 座標を意味し、以下同様の表記をする。) 点 P_{31} ($x_{P_{31}}=0.1103$)と点 P_{32} ($x_{P_{32}}=0.7963$)は、2次微分のゼロクロス点で、変曲点である。点 Q_{32} ($x_{Q_{32}}=0.1988$)と点 Q_{33} ($x_{Q_{33}}=0.7078$)は4次微分の最内側のゼロクロス点である。以下、4次微分の最内側のゼロクロス点を2次変曲点と呼ぶ。

【0036】

成分バンド BD_3 のパラメータを推定する際に、バンド中心位置 bc_3 は微分により推定でき、バンド幅 bw_3 は以下に示す式で推定できるが、ピーク高さ ph_3 は容易に推定できない。 OV_3 から成分バンド BD_3 を除いた OV_{12} 上で $x=x_{T_3}$ である点を B_k 、 OV_3 上で $x=x_{T_3}$ である点を T_3' とすると、線分 $T_3'B_k$ はピーク高さ ph_3 に相当する。したがって、点 B_k が推定できれば、ピーク高さ ph_3 も推定できたことになる。

【0037】

成分バンドのバンド幅 bw_i は、変曲点 P_{i1} の x 座標 $x_{P_{i1}}$ 、または P_{i2} の x 座標 $x_{P_{i2}}$ から下記式(7)または(8)で求められる。

$$bw_i = (1/K_P) | bc_i - x_{P_{i1}} | \quad (7)$$

$$bw_i = (1/K_P) | bc_i - x_{P_{i2}} | \quad (8)$$

(ただし、 K_P は、ガウス分布の場合、0.4247、ローレンツ分布の場合、0.2887である。)

【0038】

また、成分バンドのバンド幅 bw_i は、2次変曲点 Q_{i2} の x 座標 $x_{Q_{i2}}$ 、ま

たは Q_{i3} のx座標 $x_{Q_{i3}}$ から下記式(9)または(10)で求められる。

$$bw_i = (1/K_Q) |bc_i - x_{Q_{i1}}| \quad (9)$$

$$bw_i = (1/K_Q) |bc_i - x_{Q_{i2}}| \quad (10)$$

(ただし、 K_Q は、ガウス分布の場合、0.3151、ローレンツ分布の場合、0.1625である。)

【0039】

個々の成分バンドを推定するには、全成分バンドがオーバーラップした曲線 OV_3 上において、対応する各バンド成分の極小、極大、変曲点などを検出する必要がある。そのためには、まず、 OV_3 を微分する。

【0040】

図2に、図1のスペクトルを2次微分したスペクトルのグラフを、図3に、図1のスペクトルを4次微分スペクトルのグラフを示す。 OV_{12} とは、 OV_3 から BD_3 を引いた成分、すなわち、 BD_1 と BD_2 をオーバーラップした成分についてのスペクトルである。図において、 Min_3 は極小、点 P_a 、点 P_d は変曲点である。点 P_{31}' と点 P_{32}' は、成分バンド BD_3 の変曲点 P_{31} 、 P_{32} に相当する点で、2次微分スペクトルにおける等強度点になっている。元のスペクトルプロファイルと同様に、線分 $T_3' B_k$ は成分バンド BD_3 のピーク高さに相当する。微分スペクトルでのピーク高さは、元のスペクトルのピーク高さとは異なる。同じバンド幅をもつ単位高さ($ph_i = 1$)のガウス分布の2次微分におけるピーク高さを基準に求めなければならない。

【0041】

図3の4次微分スペクトルにおいて、 Max_3 は極大、点 Q_c 、点 Q_d は変曲点である。点 Q_{32}' と点 Q_{33}' は、成分バンド BD_3 の2次変曲点 Q_{32} 、 Q_{33} に相当する点で、4次微分スペクトルにおける等強度点になっている。元のスペクトルプロファイルと同様に、線分 $T_3' B_k$ は成分バンド BD_3 のピーク高さに相当する。

【0042】

OV_3 の 2 次微分スペクトルの極小 Min_3 、4 次微分スペクトルの極大 Max_3 に注目する。典型的な極小または極大は、その近傍に成分バンドのピークが存在していることを示唆する。図 2 によると、 OV_3 の 2 次微分スペクトルの極小は、 Min_3 しか存在しない。他の成分バンド BD_1 、 BD_2 に対応する極小は存在しない。一方、図 3 によると、 OV_3 の 4 次微分スペクトルの極大は、典型的な Max_3 は存在する。また、他に 2 つの極大が存在するが、主ピークのサイドローブに変調されているので成分バンドの存在を示唆するか否かは不明である。

【0043】

以上のことから、2 次微分スペクトルにおいて極小が、4 次微分スペクトルにおいて極大が典型的に表れている成分バンド BD_3 に注目し、他の成分 OV_{12} をバックグラウンド成分と呼ぶことにし、成分バンド BD_3 の特徴点についての代数幾何学的な関係に基づいたバンドパラメータを推定することを考える。多数の成分バンドがオーバーラップしたスペクトルにおいて、注目している成分バンドと残りの成分との 2 成分系とみなすことで一般化が可能である。

【0044】

図 4 に、1 次微分と 2 次微分を 2 次元表現した $D1-D2$ プロットを、図 5 に、3 次微分と 4 次微分を 2 次元表現した $D3-D4$ プロットを示す。図中、対応する成分バンド BD_3 の特徴点について、符号を付している。すなわち、図 4 及び図 5 において、曲線 OV_3 上の点 T_3' 、点 P_{31}' 、点 P_{32}' 、及び点 Q_{32}' 、点 Q_{33}' は、成分バンド BD_3 上の点 T_3' 、点 P_{31}' 、点 P_{32}' 、及び点 Q_{32}' 、点 Q_{33}' に対応する。

【0045】

図 4 の $D1-D2$ プロットでは、 T_3' と P_{31}' 又は P_{32}' の位置が推定できれば、または、図 5 の $D3-D4$ プロットでは、 T_3' と Q_{32}' 又は Q_{33}' の位置が推定できれば、式 (3) または式 (4) により、成分バンド BD_3 のバンド中心位置とバンド幅を決定することができる。

【0046】

図 4 の $D1-D2$ プロットにおいては、極小 Min_3 が T_3' の、 $D1$ 軸との

交点 P_d が P_{32}' の候補点となり得る。しかし、 $\text{Min } 3$ ($x_{\text{min } 3} = 0.3285$)と真値である点 T_3' ($x_{T_3} = 0.4533$)の x 座標、点 P_d ($x_{P_d} = 0.6746$)と真値である点 P_{32}' ($x_{P_{32}} = 0.7963$)の x 座標は近接しているとは言えない。

【0047】

一方、図5のD3-D4プロットにおいては、極大 $\text{Max } 3$ が T_3' の、D3軸との交点 Q_d が Q_{33}' の候補点となり得る。その上、 $\text{Max } 3$ ($x_{\text{max } 3} = 0.4180$)は、真値である点 T_3' の近傍にある。また、点 Q_d ($x_{Q_d} = 0.6482$)も真値である点 Q_{33}' ($x_{Q_{33}} = 0.7078$)に近接している。2次元微分プロットに関していえば、D3-D4プロットのほうがD1-D2プロットより単純な形状をしているので、D3-D4プロット上の特徴点をD1-D2プロットに移して説明する。 $\text{Max } 3$ に対応する点を $\text{Max } 3'$ 、2次変曲点 Q_d により換算した変曲点を P_d' とする。

【0048】

2次元微分プロット上の特徴点では、いかなる幾何学的関係があるかを、同波数線を用いて説明する。同波数線とはオーバーラップしたスペクトル間の同じ波数点を結んだ直線である。図4、図5では、全波数域にわたって描画すると煩雑になるため、一部の波数域のみ、同波数線を描画している。なお、曲線横の数字は波数を表している。

【0049】

成分バンドBD₃の頂点 T_3 では、1次微分の値はゼロであるから、頂点 T_3 に関するOV₃とOV₁₂間の同波数線はD1軸に平行である。OV₁₂との交点を B_k 、さらに上方の曲線OV₃との交点を A_t とする。線分 $T_3' B_k$ は成分バンドBD₃のピーク高さに対応している。一方、変曲点 P_{32} 及び P_{31} に関する同波数線はD1軸に平行である。 P_{32} に関する同波数線と曲線OV₁₂との交点を P_j 、さらに右方の曲線OV₃との交点を A_p とする。 P_{31} に関する同波数線と曲線OV₁₂との交点を P_i とする。線分 $P_{32}' P_j$ と線分 $P_{31}' P_i$ との長さは等しく、バンド幅の半分に相当する。直線 $T_3' B_k$ と直線 $P_{32}' P_j$ との交点を B_j 、直線 $T_3' B_k$ と直線 $P_{31}' P_i$ との交点を B

i とする。また、直線 $T_3' B_k$ と直線 $P_{31}' P_{32}'$ との交点を B_x とする。

【0050】

図4によれば、点 B_k と点 B_x は、点 P_d を通り $D1$ 軸に平行な直線より上方にあり、互いに近傍に存在するので、点 B_k を点 B_x に置き換えても差し支えない。一般的に、点 B_k の位置は、バックグラウンド成分 OV_{12} の形状に依存し、その位置を代数幾何学的に導出するのは困難である。

【0051】

しかし、点 B_k の存在範囲は、およそ特定できる。各成分バンドが近接しているときは、 OV_3 の形状はシングルバンドの形状に近い。このときは、点 B_k は、点 B_x より下方で、点 B_i の近傍に位置する。逆に、各成分バンド間の距離が大きくなるにつれ、点 B_k の位置は、点 B_x より上方に移動する。さらに、バンド間の距離が大きくなると、 OV_3 上にもう1つの極小が出現し、点 B_k の位置は点 B_x より上方にある点 B_j の近くに位置する。

【0052】

一方、バンド幅の半分に対応する線分 $P_{32}' P_j$ に関して、点 P_j は点 A_p の左方に存在している。すなわち、線分 $P_{32}' P_j$ は線分 $P_{32}' A_p$ より短い。同様に解析は図5の $D3-D4$ プロットにも適用できる。以上の幾何学的考察に基づいて、段階を追って成分バンドのパラメータ推定値の求め方を説明する。

【0053】

(第1段階)

バンド中心位置、バンド幅、ピーク高さの3つにパラメータの組は無数に存在するため、前述の代数幾何学的考察を利用する。図4において、 Max_3' を成分バンド BD_3 のバンド中心位置の推定値 eT_3 とする。曲線 OV_3 上の点 eT_3 を通り $D2$ 軸に平行な直線 $L1$ を引く。変曲点 P_d の近傍に、点 P_{32} の推定点 eP_{32} をとり、式(8)によりバンド幅の推定値を求める。点 eP_{32} は点 P_d より $D2$ 軸が正の領域にとる。点 eP_{32} を通り $D1$ 軸に平行な直線 $L2$ を引き、 $L1$ と $L2$ の交点を B_j とする。

【0054】

次に、曲線 OV_3 上で点 eT_3 に関して、変曲点 eP_{32} の対称点 eP_{31} をとる。この点は、もう1つの変曲点 P_{31} の推定点となる。直線 $eP_{32}eP_{31}$ と直線 L_1 との交点を B_x とする。線分 eT_3B_j または線分 eT_3B_x から成分バンドのピーク高さを求める。

【0055】

このようにして、バンド中心位置 eBC_3 、バンド幅 eBW_3 、ピーク高さ ePH_3 の3つのパラメータについての1組の推定値を得ることができる。真値または確度の高い推定値を得るには、点 P_d の近傍からD2軸上方にいくつかの系統的な系列を eP_{32} の推定値として、3つのパラメータの組を求めて、推定値の候補とすることができる。

【0056】

バンド中心位置の推定がよければ、よりよいバンド幅の推定値が得られることは明らかである。表1は、点 eT_3 として真値 T_3' を使用した場合、 eP_{32} の系統的な系列に対して、どのようなバンド幅やピーク高さの推定値の組が得られるかを示したものである。 eBW_3 は推定されたバンド幅、 $ePH3A$ は線分 eT_3B_j により求めたピーク高さ、 $ePH3B$ は線分 eT_3B_x により求めたピーク高さである。

【0057】

【表 1】

推定値の組	eP_{32} の x 座標	eBW_3	$ePH3A$	$ePH3B$
EstBD3a	0.70	0.581	0.357	0.244
EstBD3b	0.71	0.604	0.404	0.283
EstBD3c	0.72	0.628	0.455	0.325
EstBD3d	0.73	0.652	0.509	0.372
EstBD3e	0.74	0.675	0.566	0.423
EstBD3f	0.75	0.699	0.628	0.478
EstBD3g	0.76	0.722	0.693	0.537
EstBD3h	0.77	0.746	0.761	0.602
EstBD3i	0.78	0.769	0.833	0.671
EstBD3j	0.79	0.793	0.908	0.744
EstBD3k	0.80	0.816	0.986	0.823
EstBD3l	0.81	0.840	1.07	0.907
EstBD3m	0.82	0.863	1.15	0.995
EstBD3n	0.83	0.887	1.24	1.09

【0058】

図6は、横軸にバンド幅、縦軸にピーク高さをとって、表1に示した推定値の候補をプロットしたグラフである。曲線 $x-y$ 上の系列（これをSelLN1という） a, b, c, \dots, n は、線分 eT_3B_j で推定した場合のプロットで、曲線 $x'-y'$ 上の系列（これをSelLN2という） a', b', c', \dots, n' は、線分 eT_3B_x で推定した場合のプロットである。グラフ上でactualと記した点は BD_3 の真値 bw_3, ph_3 によるもので、推定値の候補の中はかなり近い点がある。代数幾何学的な拘束条件から推定値を絞り込む必要がある。

【0059】

図6を用いて推定値（バンド幅とピーク高さの組）の拘束条件について説明する。まず、図1のスペクトルプロファイルからも明らかなように、成分バンド BD_3 は OV_3 の下部になければならないので、 $BD_3(x) < OV_3(x)$ でなければならない。バンド中心位置の推定点 eT_3 でも BD_3 は OV_3 を超えてはならないので、 $BD_3(eT_3) < OV_3(eT_3)$ でないといけない。ピーク高さに上限が課せられる。図6で、推定値は、OverTopと付した直線より下になければならない。

【0060】

また、推定値は、OverEnvと付した曲線より左側がないといけない。バンド幅が小さければピーク高さはある程度大きい値まで許容できるが、バンド幅が大きければピーク高さは比較的小さい範囲までしか許容できないので、定性的にOverEnvは図6に示すように略右肩下がりの曲線となる。

【 0 0 6 1 】

さらに、図4に示すD1-D2プロットからも推定値の拘束条件を設けることができる。図4から成分バンドBD₃の変曲点P₃₂'の存在するであろう位置は、曲線OV₃の変曲点P_dのより上方でなければならない。変曲点がP_d以上ということはその分だけバンド幅が大きくないといけないので、変曲点がP_dと仮定したときのバンド幅より大きくないといけない。これは、図6において、推定値は、直線PDwより右方でないといけないことに相当する。また、同様に考えれば、点B_j、点B_xは点P_dより上方にあるので、ピーク高さに相当する線分eT₃B_jや線分eT₃B_xも点P_dを変曲点と仮定したときより長いはずである。したがって、図6において、推定値は、直線PDhよりも上方でないといけないことに相当する。

【 0 0 6 2 】

図5での変曲点Q_dに対応する図4にはP_d'は、高次微分の効果を受けていることから、一般には、よりP₃₂'に近いことは明らかである。よって、同様に考えれば、図6において、直線PDh'の上方で、かつ直線PDw'より右方でなければならない。また、既に説明した点A_tからもピーク高さの制限ができ、これは、図6において、推定値は、直線OverAtより下方となる。したがって、バンド幅とピーク高さの拘束条件、言い換えれば存在範囲は、直線PDw'、直線PDh'、曲線OverEnv、直線OverAtに囲まれた略三角形の領域である。

【 0 0 6 3 】

系列SeILN1や系列SeILN2から、どの点を推定値として選ぶかを説明する。系列SeILN2のx'端側はバンド幅、ピーク高さともに真値より小さい。逆にy'端側はバンド幅、ピーク高さともに真値より大きく、曲線OverEnvを越えているので負の成分が生じてしまう。中間付近のj'、k'、l'は真値に近いところにある。点A_pを用いるバンド幅の上限（バンド幅の半分に対応する線分P₃₂'P

j の長さは、線分 $P_3 2' A_p$ の長さよりも小さい) は、点 k' と点 $1'$ の中間に存在する。真値の位置は、成分バンド間のオーバーラップの程度が大きいときは、図 6 にハッチングされた略三角形の領域の中心付近に存在し、オーバーラップの程度が小さいときは曲線 $OverEnv$ に近いところにある。点 k' 近傍がよい推定値の候補となる。

【0064】

以上、バンド中心位置の推定値を真値として、推定値の求める方法を説明した。一般的には、成分バンド BD_3 のバンド中心 $b c_3$ の推定値は、 Max_3 ($x_{max_3} = 0.418$) に選ぶ。そして、一連の推定値の組 $e BD_3$ を求め、成分バンド BD_3 のパラメータの推定値を選ぶ。この段階で、推定値の組 ($e BC_3 = 0.418$ 、 $e BW_3 = 0.830$ 、 $e PH_3 = 0.780$) を得る。

【0065】

このようにして、成分バンド BD_3 について、3つのパラメータの推定値が得られた。なお、成分バンドの型をガウス型と仮定してきた。成分バンドがローレンツ型であると仮定した場合、バンド幅が 1.47 倍と大きいため、 OV_3 を超える成分が生じる。よって、ローレンツ型の成分バンドは棄却される。

【0066】

1つの成分バンドが推定されたので、バンドストリッピングを行い、さらに成分バンドの推定を行う。この手順を説明するために、理想的な状態で代数幾何学的な説明を行う。図 7 は、2つの成分バンド BD_1 と BD_2 がオーバーラップした曲線 OV_{12} ($= BD_1 + BD_2$) と BD_1 の $D1-D2$ プロット、図 8 は、2つの成分バンド BD_1 と BD_3 がオーバーラップした曲線 OV_{13} ($= BD_1 + BD_3$) と BD_1 の $D1-D2$ プロット、図 9 は、 OV_{13} と BD_3 の $D1-D2$ プロットである。 OV_{12} は OV_3 から BD_3 がバンドストリッピングされたもの、 OV_{13} は OV_3 から BD_2 がバンドストリッピングされたものと考えられることもできる。

【0067】

図 7 では、 Min_2 と Max_2' とは離れているので、成分バンドのオーバーラップは著しいことが推測できる。 Min_2 は OV_{12} の 2 次微分プロファイルの

極小で、 OV_{12} の $Max2'$ は4次微分プロファイルの極大の対応する点である。

【0068】

図8および図9では、成分バンド間に典型的な谷が存在することを示す極大 $Max13$ が存在する。これは、 OV_{12} に比べてオーバーラップの程度が小さい。図8では、Oから P_a を経て $Min1$ に至る曲線部は、成分バンド BD_1 の右半分の曲線部とほぼ重なっている。 $Min1$ と $Max1'$ は離れているので、成分バンド BD_1 の頂点付近は成分バンド BD_3 のオーバーラップの影響を受けている。図9では、Oから P_d を経て $Min3$ に至る曲線部は、成分バンド BD_3 の左半分の曲線部とほぼ重なっている。 $Min3$ と $Max3'$ は接近しているので成分バンド BD_3 のバンド中心位置はこの近傍にある。

【0069】

図8において、バンドパラメータを推定する場合、点 B_k の推定に点 B_x を使用しても問題ないが、図9では、谷が存在するため、成分バンド BD_1 の左側の曲線部が大きく変形し、線分 P_{12}' 、 P_{11}' と点 T_1' のD1軸への垂線は交わらないので、点 B_k は線分 P_{12}' 、 P_{11}' を外挿した位置に存在する。また、Oから P_a を経て $Min1$ に至る曲線部は、 BD_1 の右半分の曲線部にほぼ重なっており、点 B_k は点 B_x の近傍にある。したがって、線分 T_1' 、 B_i からピーク高さを推定するのが望ましい。

【0070】

(第2段階)

1つの成分バンド BD_3 について、推定値が得られたので、式(6)で数式表現できる。これを eBD_3 と表記する。 OV_3 から eBD_3 をバンドストリッピングしたものを eOV_{12} とする。すなわち、 $eOV_{12} = OV_3 - eBD_3$ とする。図10に、 OV_{12} と eOV_{12} に関するD1-D2プロットを示す。比較のため、同波数線も描画している。 eOV_{12} から新たな成分バンドのパラメータを推定する。

【0071】

表1と図6を作成した方法で、表2と図11を作成する。図11での点 h' 近

傍から推定値を選出する。すなわち、 $eBC_2 = -0.08$ 、 $eBW_2 = 1.1$ 、 $ePH_2 = 1.06$ とする。この場合、actualと記した真値は、ハッチングされた略三角形の内部にない。これは、 BD_3 の推定において、 eBC_3 の推定値がよくないことに起因するが、後述する繰り返し操作により改善される。

【表 2】

推定値の組	eP_{22} のx座標	eBW_2	$ePH2A$	$ePH2B$
EstBD2a	0.360	1.04	0.982	0.866
EstBD2b	0.365	1.05	1.02	0.896
EstBD2c	0.370	1.06	1.05	0.928
EstBD2d	0.375	1.07	1.09	0.96
EstBD2e	0.380	1.08	1.12	0.992
EstBD2f	0.385	1.09	1.16	1.03
EstBD2g	0.390	1.11	1.2	1.06
EstBD2h	0.395	1.12	1.23	1.09
EstBD2i	0.400	1.13	1.27	1.13
EstBD2j	0.405	1.14	1.31	1.16
EstBD2k	0.410	1.15	1.35	1.2
EstBD2l	0.415	1.17	1.39	1.24
EstBD2m	0.420	1.18	1.43	1.27
EstBD2n	0.425	1.19	1.47	1.31

【0072】

(第3段階)

OV_3 から eBD_2 をバンドストリッピングして、 eOV_{13} を求める。 eOV_{13} に関するD1-D2プロットを図12に示す。図12から明らかなように、2個の極小が現れているので、 OV_3 には少なくとも3つの成分バンドが存在することが判明し、そのバンド中心位置が推定できた。なお、極小 $Min1$ 、 $Min3$ はそれぞれ BD_1 、 BD_3 に対応する極小である。

【0073】

$Min1$ ($x_{min1} = -0.8257$) と $Min3$ ($x_{min3} = 0.4276$) に対応する $Max1'$ 、 $Max3'$ を計算すると、 $x_{max1} = -0.7757$ 、 $x_{max3} = 0.4403$ となる。ここで求めた $Min3$ や $Max3'$ は、図4や図5の $Min3$ や $Max3'$ に比べて、より真値である T_3' に近づいている。これは、バンドストリッピングにより成分バンドのオーバーラップの効

果が減じられたためである。

【0074】

そこで、第1段階での eBC_3 を今得られた x_{max3} と置き換えて、第1段階と同様の方法で、 eBD_3 の組と拘束条件を再計算する。同時に、図12からも拘束条件を計算する。これによって得られた eBD_3 の組と拘束条件を表3と図13に図示する。これによると、拘束条件により狭い範囲に限定される。Sell N2上の点 i' と点 j' の中間点を新たな推定値とする。すなわち、 $eBC_3 = 0.44$ 、 $eBW_3 = 0.81$ 、 $ePH_3 = 0.78$ とする。

【表3】

推定値の組	eP_{32} の x 座標	eBW_3	$ePH3A$	$ePH3B$
EstBD3a	0.70	0.612	0.409	0.284
EstBD3b	0.71	0.636	0.46	0.326
EstBD3c	0.72	0.659	0.515	0.372
EstBD3d	0.73	0.683	0.574	0.422
EstBD3e	0.74	0.706	0.636	0.476
EstBD3f	0.75	0.730	0.702	0.535
EstBD3g	0.76	0.753	0.772	0.598
EstBD3h	0.77	0.777	0.846	0.666
EstBD3i	0.78	0.801	0.923	0.739
EstBD3j	0.79	0.824	1.0	0.816
EstBD3k	0.80	0.848	1.09	0.899
EstBD3l	0.81	0.871	1.17	0.986
EstBD3m	0.82	0.895	1.26	1.08
EstBD3n	0.83	0.918	1.36	1.18

【0075】

(第4段階)

第2段階と同様の方法で、 BD_2 のパラメータを推定すると、 $eBC_2 = -0.03$ 、 $eBW_2 = 1.04$ 、 $ePH_2 = 1.01$ となる。第2段階の結果と比較すると、確度が改善されている。

【0076】

(第5段階)

さらに、第3段階と同様の方法を繰り返して、新たな BD_3 の推定値を得る。すなわち、 $eBC_3 = 0.449$ 、 $eBW_3 = 0.814$ 、 $ePH_3 = 0.80$

0とする。

【0077】

(第6段階)

さらに、 BD_2 のパラメータを推定すると、 $eBC_2 = -0.02$ 、 $eBW_2 = 1.04$ 、 $ePH_2 = 0.967$ となる。さらに、同様の操作繰り返しても、推定値が改善されないと判断して、繰り返し操作を中止する。

【0078】

(第7段階)

最後に、 BD_1 についてパラメータを推定する。これは図9で説明した方法によって求められる。 $eBC_1 = -0.642$ 、 $eBW_1 = 1.15$ 、 $ePH_1 = 0.512$ となる。また、 BD_2 と BD_3 の推定確度が高ければ、 $eBD_1 = OV_3 - eBD_2 - eBD_3$ のD1-D2プロットによりバンドパラメータを推定することもできる。図14に eBD_1 と BD_1 のD1-D2プロットを示すが、非対称形で左側の曲線部が小さい。また、図4で示した方法でバンドパラメータを推定すると、負の残成分が生じる。

【0079】

これらは、 eBD_2 または eBD_3 の推定値が良好でないことを示している。第4の成分バンドの存在も否定できないが、これまで得られた推定値では判断できない。よって、3つの成分バンドからなるとして、コンプリメンタリマッチングを行う。

【0080】

確認のため、この段階での推定値は以下のとおりである。

推定成分バンド eBD_1 ： $eBC_1 = -0.642$

$$eBW_1 = 1.15$$

$$ePH_1 = 0.512$$

推定成分バンド eBD_2 ： $eBC_2 = 0.002$

$$eBW_2 = 1.01$$

$$ePH_2 = 0.967$$

推定成分バンド eBD_3 ： $eBC_3 = 0.449$

$$eBW_3 = 0.814$$

$$ePH_3 = 0.800$$

【0081】

(コンプリメンタリマッチング)

現時点で推定された成分バンドは、どの程度の確度であるかを確認する。図15に eBD_1 、 eBD_2 、 eBD_3 、 eOV_3 を元のスペクトル OV_3 とともに示した。これによると、推定された eOV_3 は OV_3 より小さい。図16に、 eOV_3 と OV_3 のD1-D2プロットを示す。図中、同波数線をも示しており、 eOV_3 と OV_3 の形状が一致していない。しかしながら、図15や図16からは、どの成分バンドの推定の確度が良くないかは不明であり、他の方法でパラメータを評価し、確度の改善を行う。

【0082】

そこで、相補推定成分バンドを導入して、バンドパラメータの改善を図る。相補推定成分バンドとは、元の成分バンドから、推定された成分バンドのうち1つの成分バンドのみを除いた他のすべての成分バンドを引いた成分バンドである。すなわち、 BD_3 に関する相補推定成分バンド cBD_3 は、 $cBD_3 = OV_3 - eBD_1 - eBD_2$ となる。もし、すべてのバンドパラメータの推定値が真値と一致すれば、 eBD_3 と cBD_3 は一致する。同様に、相補推定成分バンド cBD_2 や cBD_1 も定義できる。

【0083】

図17は、 eBD_3 と cBD_3 に関するD1-D2プロットである。同様に、図18、図19は、それぞれ eBD_2 と cBD_2 に関する、 eBD_1 と cBD_1 に関するD1-D2プロットである。図17において、 cBD_3 の特徴点 Min_3 ($x_{min3} = 0.4363$)と Max_3' ($x_{max3} = 0.4465$)は近接しているので、 eBD_3 の極値でバンド中心位置を推定してよいことになる。プロットの右側が eBD_3 に比して小さくなっている。これは、 eBD_2 または eBD_1 が真値より小さく推定されているためと考えられる。

【0084】

次に、図18で、 eBD_2 について考察する。 cBD_2 の特徴点 Min_2 (x

$\min 2 = -0.0195$) と $\text{Max } 2'$ ($x_{\max 2} = -0.0152$) は近接しているので、同様に考えると、 eBD_2 の極値でバンド中心位置を推定してよいことになる。プロット形状はシングルバンドのプロット形状であるハート型であるが、 eBD_2 に比べるとやや大きい。これは、ピーク高さ ePH_2 が真値より小さく推定されているからである。

【0085】

さらに、図19で、 eBD_1 について考察する。 cBD_1 の特徴点 $\text{Min } 1$ ($x_{\min 1} = -0.6390$) と $\text{Max } 1'$ ($x_{\max 1} = -0.7038$) は多少離れている。また、プロット形状の対称性も良くないので、バンドパラメータの推定値が良くないことがわかる。

【0086】

個々の成分バンドに推定の確度が判ったので、各パラメータを調整し、確度を高めていく。評価値として、 $D1-D2$ プロット上での OV_3 と eOV_3 との同波数点の距離の総和 SumLS を導入し、該評価値が小さくなるようにパラメータを調整し、推定の確度を高めていく。

【0087】

図17から図19のグラフから判るように、まず、 eBD_1 についてパラメータの調整を行う。 eBC_1 、 eBW_1 、 ePH_1 の順に調整していく。現在の eBC_1 の近傍で変化させて、 SumLS が最小となるときの eBC_1 を、新たな eBC_1 とする。 x の全範囲 ($-2 \leq x \leq 2$) について、 SumLS を計算し、 eBC_1 を調整すると $eBC_1 = -0.576$ を得る。変曲点 P_{11} から P_{12} までのみについて、 SumLS を計算し、 eBC_1 を調整すると $eBC_1 = -0.594$ を得る。また、2次変曲点 Q_{12} から Q_{13} までのみについて、 SumLS を計算し、 eBC_1 を調整すると $eBC_1 = -0.600$ を得る。 BC_1 の真値は、 -0.5978 であるので、初期の段階、すなわち、推定確度の低い段階では、バンド中心位置の推定は極値の近傍のみで SumLS を計算して、パラメータ調整を行ったほうが良い。

【0088】

eBW_1 の推定についても同様に調整を行う。 ePH_1 の調整については、 x

の全範囲について、SumLSを最小にする ePH_1 を求めたほうがよい。

【0089】

同様の作業を eBD_2 、 eBD_3 についても行い、一連のパラメータ調整を3回繰り返した後の相補推定成分バンドの D_1-D_2 プロットを図20から図22に示す。図17から図19と比較すると、パラメータの推定確度が改善されている。

【0090】

全成分バンドパラメータの推定確度の最適化は、個々のバンドパラメータの推定値を単独で調整しても実現できない。そのためには、図19における eBD_1 と cBD_1 の曲線の一致度を向上するとともに、図18で隣接する相補推定成分バンドである cBD_2 の対称性を改善するように、 eBD_1 の推定パラメータ値を調整する。対称性の尺度は変曲点が y 軸に関して対称であることとする。すなわち、例えば、線分 OP_{11} と線分 OP_{12} が等しくなる点を選ぶ。

【0091】

例えば、 ePH_1 の調整において、SumLSが最小となる ePH_{1i} を求める ($ePH_{1i} = 0.637$)。次に、線分 OP_{11} と線分 OP_{12} とが等しくなる ePH_{1j} を求める ($ePH_{1j} = 0.646$)。そして、その中間値 ($ePH_{1i} + ePH_{1j}$) / 2 を最適推定値に選ぶ。中間値にした理由は、 cBD_2 の対称性は、その両側にあるバンドから半分ずつ影響を受けるからと仮定するためである。このような繰り返し操作により、 ePH_{1i} と ePH_{1j} とは一致する。

【0092】

バンド中心位置 eBC_1 の調整においては、SumLSの最小となる eBC_1 でよい推定値が得られているので上記の操作は不要である。同様にして、 eBD_2 と cBD_2 の一致度と cBD_3 の対称性の向上、 eBD_1 と cBD_1 の一致度と cBD_2 の対称性の向上を図る。この操作により得られた結果を図23～図25に示す。最終的に、以下に示す良好な推定値が得られた。

推定成分バンド eBD_1 : $eBC_1 = -0.597$

$eBW_1 = 1.094$

$ePH_1 = 0.648$

推定成分バンド eBD_2 : $eBC_2 = 0.004$

$eBW_2 = 0.952$

$ePH_2 = 1.070$

推定成分バンド eBD_3 : $eBC_3 = 0.456$

$eBW_3 = 0.794$

$ePH_3 = 0.800$

【0093】

最後に、未発見の成分バンドの有無や残成分 rBD の評価を行う。残成分 rBD は $rBD = OV_3 - eBD_1 - eBD_2 - eBD_3$ である。予めパラメータの判っている仮想的な成分バンド vBD を導入し、残成分 rBD と vBD を加算したデータの $D1 - D2$ プロットを評価する。 vBD の微分プロットは判明しているので、重畳している残成分の形状で評価できる。また、相補推定成分バンドの評価も行う。このようにして、未発見の成分バンドが予測されれば、最初のステップに戻り、拘束条件から新たな成分バンドのパラメータの推定値を求め、同様の方法で当該成分バンドのパラメータの改善を行えばよい。

【0094】

以上、シミュレーションデータを用いて、本発明の処理方法を述べた。実測データの処理においては、微分プロットを得るために、デジタル微分を行う必要がある。そのため、特に測定するバンドがシャープな場合、測定間隔を細かくして測定する必要がある。

【0095】

特に、本発明では、分析対象物について、得られたデータの解析方法にポイントがあり、そのデータを得るためには、従来の分析機器をそのまま用いることができ、新たな分析機器を要しなくてもよい。分析機器によるスペクトル情報を出力して、本発明の処理方法を有する機器又はコンピュータに入力し、その計算処理をすることによって、分析対象物のスペクトルデータから成分バンドを推定することができる。もちろん、分析機器に本発明の処理方法を導入してもよい。

【0096】

なお、図中で (x100) などと記しているのは、その値が100倍されることを意味

している。

【0097】

【発明の効果】

本発明のスペクトルデータの処理方法を用いると、複数の成分バンドを含有しているスペクトルプロファイルを有する分析対象物について、その複数の成分バンドを容易に推定することができる。

【0098】

以上、本発明の方法を要約すると、

(1) 分析対象物のスペクトルの微分スペクトル2次元プロファイル(D1-D2プロットなど)について、典型的なピーク(極小など)に注目して、対応する成分バンドのバンド中心位置を推定する。

(2) 2次微分のゼロクロス点近傍の複数の変曲点の候補点を選び、変曲点の候補点からバンド幅を推定し、微分スペクトル2次元プロファイルの代数幾何学的条件から、成分バンドのピーク高さを推定することにより、複数のバンドパラメータの候補を求める。さらに、バンドパラメータの拘束条件から、バンドパラメータを絞り込み、推定値を決定する。

(3) 推定された成分バンドを用いて、バンドストリッピングすることにより、順次主要な成分バンドを導き、その成分バンドのパラメータ値を推定する。

(4) コンプリメンタリマッチング法を用いて、各成分バンド間の影響を考慮して、推定されたバンドパラメータ値を最適化して改善する。

(5) 一般的には、個々の成分バンドのプロファイル(D1-D2プロットなど)を取り出すと、線対称性のよいシングルバンドが抽出できるので、最良フィッティングのバンド型からバンドパラメータを推定する。

(6) 成分バンドを推定した後、個々の成分バンドのプロファイルを観察して、バンド型の適否や未発見のバンドの有無を検討する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、3つの成分バンドがオーバーラップしたスペクトルプロファイルのグラフである。

【図2】 図2は、図1に示したスペクトルプロファイルを2次微分したスペク

トルプロファイルのグラフである。

【図 3】 図 3 は、図 1 に示したスペクトルプロファイルを 4 次微分したスペクトルプロファイルのグラフである。

【図 4】 図 4 は、 OV_3 及び OV_{12} に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図 5】 図 5 は、 OV_3 及び OV_{12} に関する $D3-D4$ プロットのグラフである。

【図 6】 図 6 は、 BD_3 の推定に関するバンド幅とピーク高さの存在し得る範囲を示したグラフである。

【図 7】 図 7 は、 OV_{12} 及び BD_1 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図 8】 図 8 は、 OV_{13} 及び BD_1 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図 9】 図 9 は、 OV_{13} 及び BD_3 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図 10】 図 10 は、 OV_{12} 及び eOV_{12} に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図 11】 図 11 は、 BD_2 の推定に関するバンド幅とピーク高さの存在し得る範囲を示したグラフである。

【図 12】 図 12 は、 eOV_{13} に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図 13】 図 13 は、 BD_3 の推定に関するバンド幅とピーク高さの存在し得る範囲を示したグラフである。

【図 14】 図 14 は、 BD_1 及び eBD_1 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図 15】 図 15 は、 eBD_1 、 eBD_2 、 eBD_3 、 eOV_3 、 OV_3 のスペクトルプロファイルのグラフである。

【図 16】 図 16 は、 eOV_3 及び OV_3 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図17】 図17は、 eBD_3 及び cBD_3 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図18】 図18は、 eBD_2 及び cBD_2 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図19】 図19は、 eBD_1 及び cBD_1 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図20】 図20は、SumLSによるパラメータ改善後の eBD_3 及び cBD_3 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図21】 図21は、SumLSによるパラメータ改善後の eBD_2 及び cBD_2 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図22】 図22は、SumLSによるパラメータ改善後の eBD_1 及び cBD_1 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図23】 図23は、一致度と対称性によるパラメータ改善後の eBD_3 及び cBD_3 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図24】 図24は、一致度と対称性によるパラメータ改善後の eBD_2 及び cBD_2 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

【図25】 図25は、一致度と対称性によるパラメータ改善後の eBD_1 及び cBD_1 に関する $D1-D2$ プロットのグラフである。

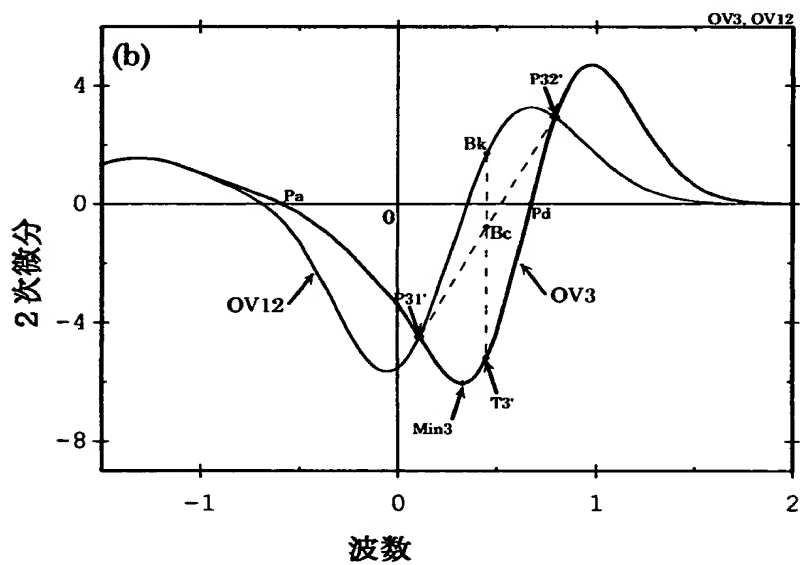
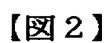
【符号の説明】

BD_1	1つ目の成分バンド
BD_2	2つ目の成分バンド
BD_3	3つ目の成分バンド
OV_3	BD_1 、 BD_2 、 BD_3 がオーバーラップしたスペクトル
OV_{12}	BD_1 、 BD_2 がオーバーラップしたスペクトル
OV_{13}	BD_1 、 BD_3 がオーバーラップしたスペクトル
T_3	BD_3 の頂点
P_{31} 、 P_{32}	BD_3 の変曲点
Q_{32} 、 Q_{33}	BD_3 の2次変曲点
Min_3	2次微分プロファイルにおける BD_3 の極小点

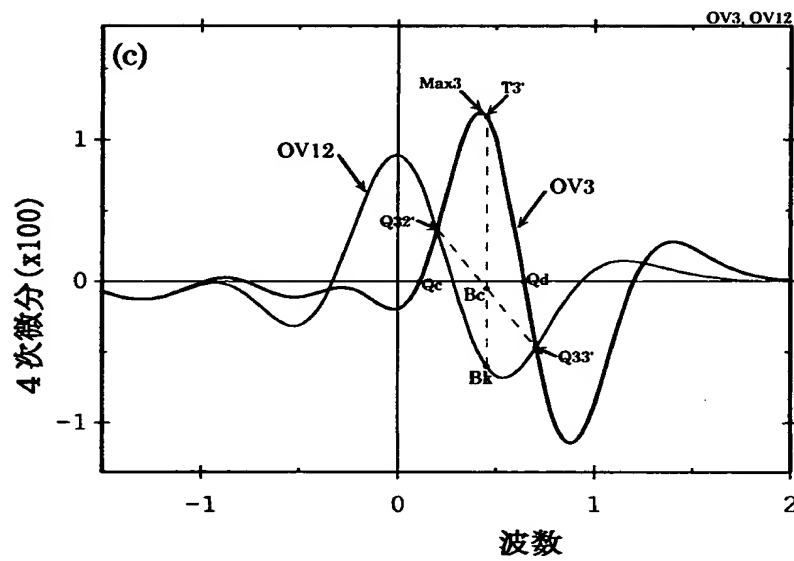
Max 3 4次微分プロファイルファイルにおける BD_3 の極大点

Max 3' 2次微分プロファイルファイルにおける Max 3 の対応点

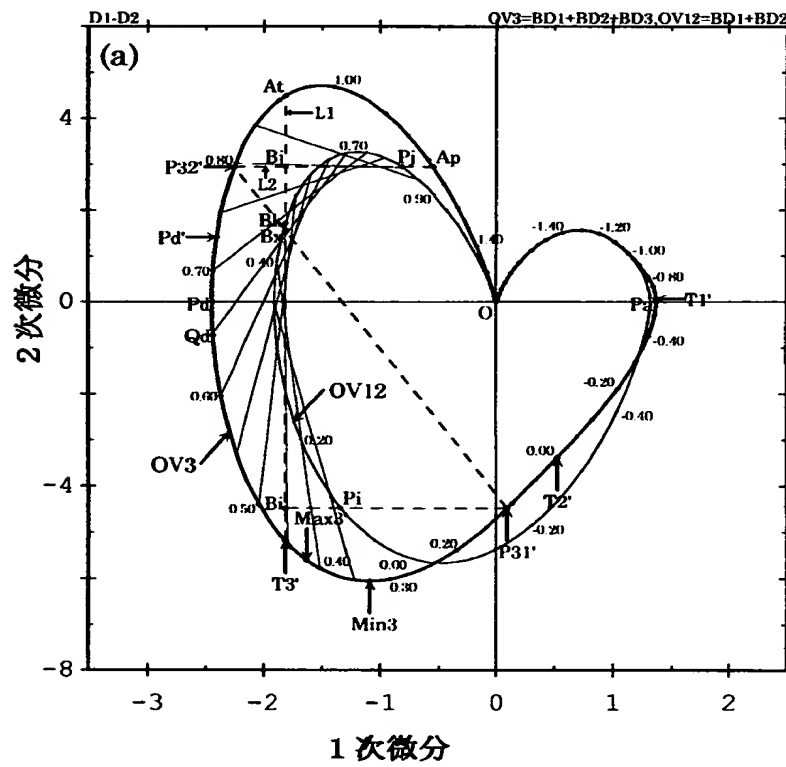
【図 1】



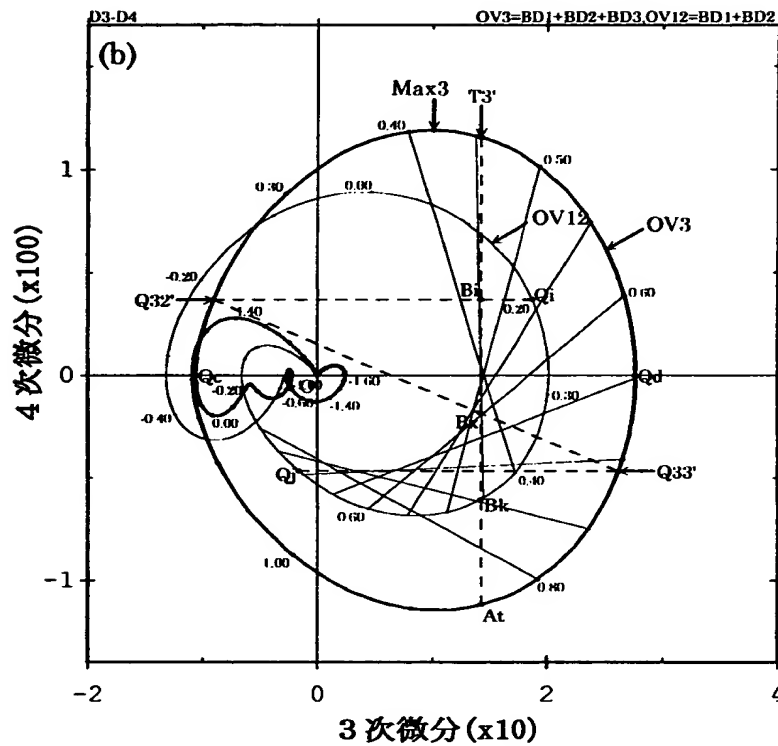
【図3】



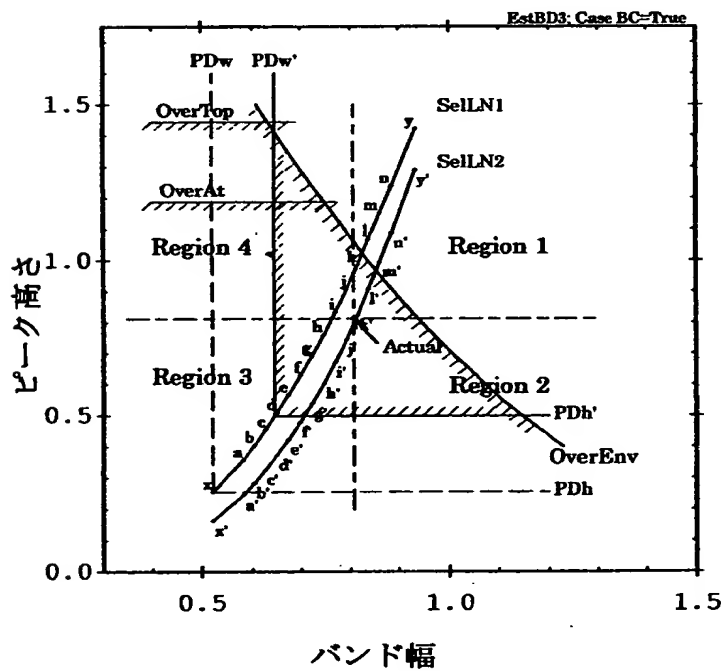
【図4】



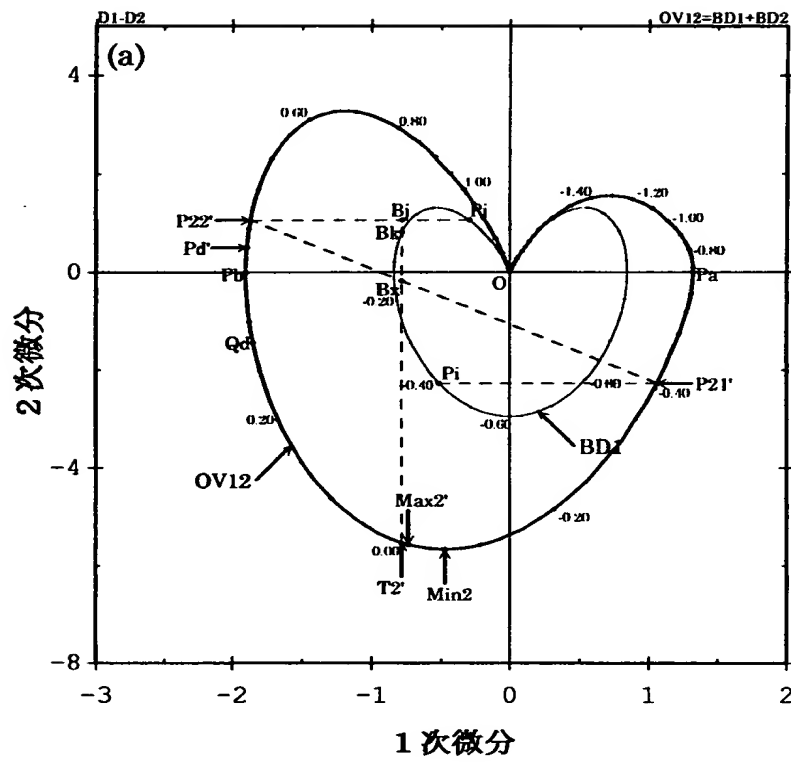
【図 5】



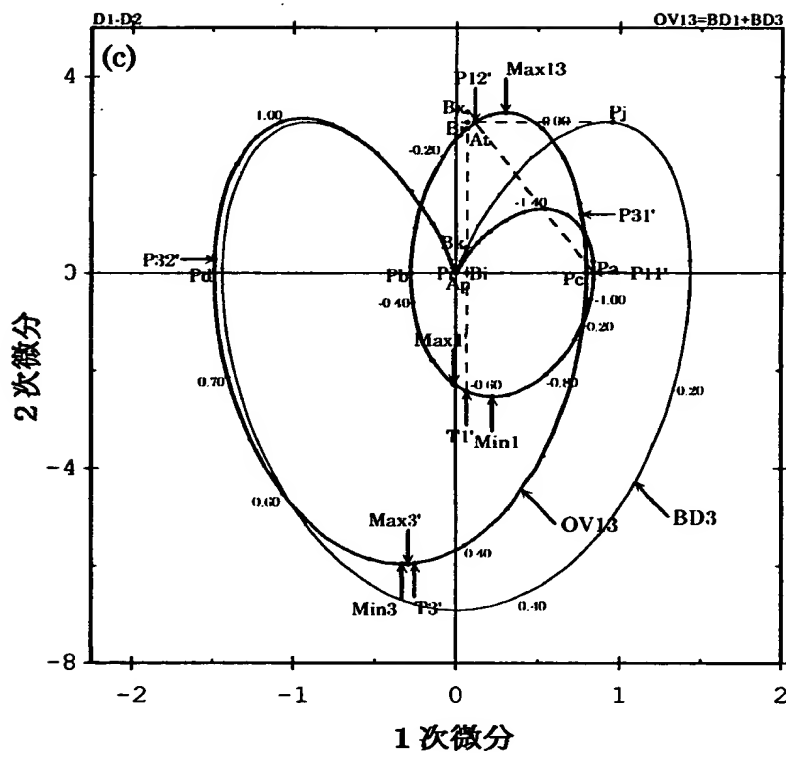
【図 6】



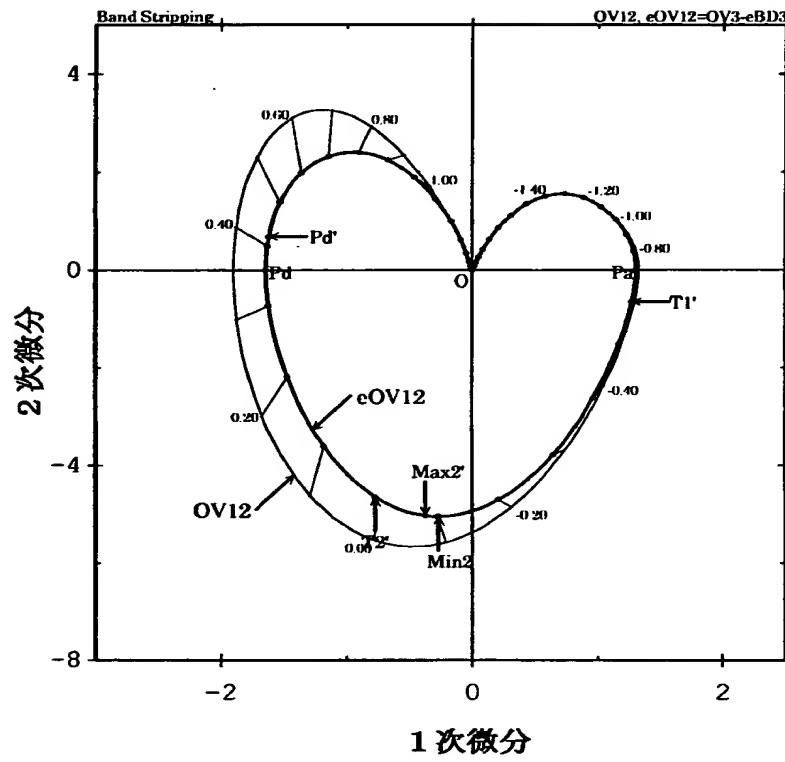
【図 7】



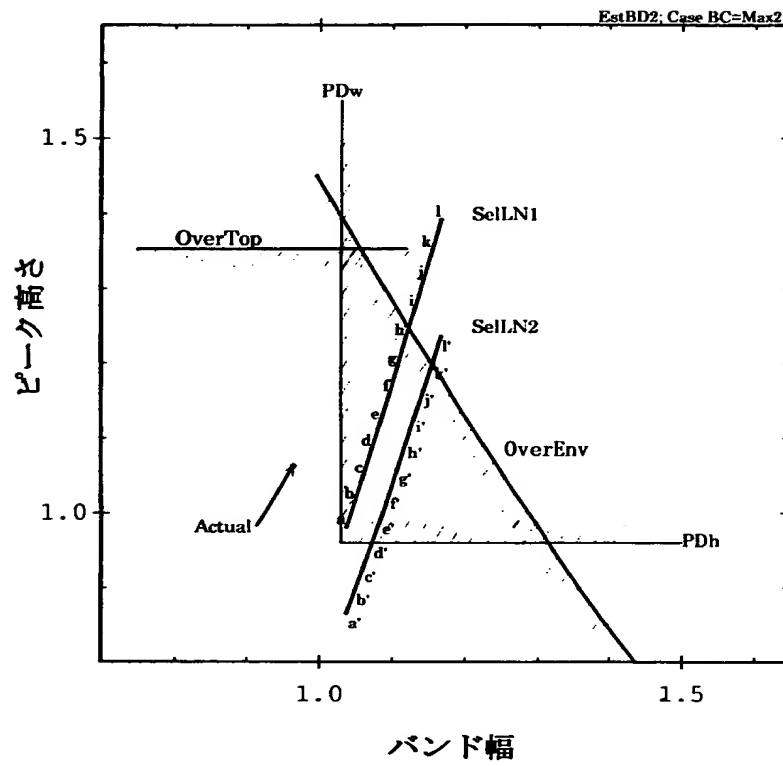
【図9】



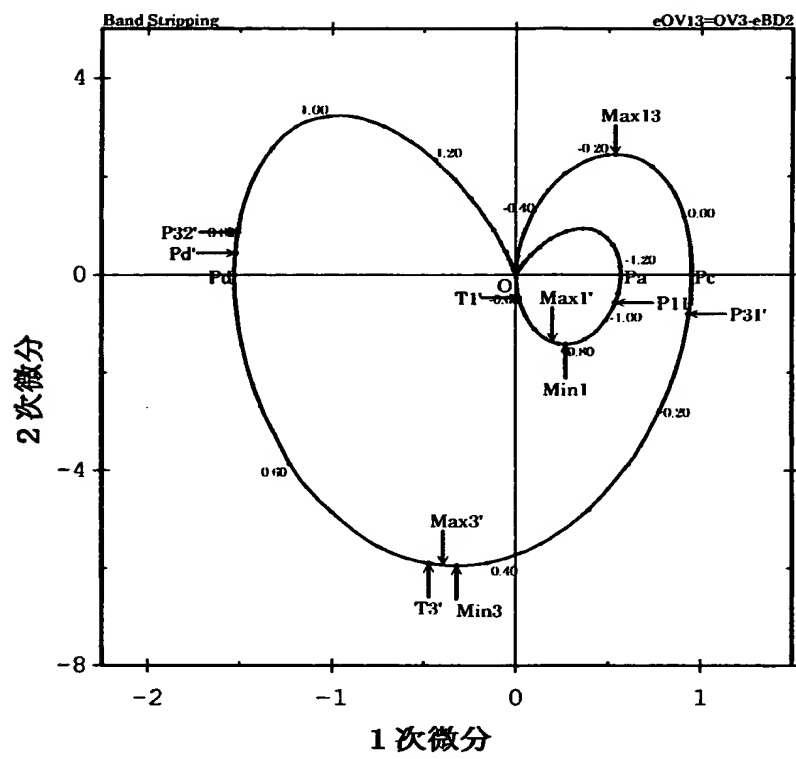
【図10】



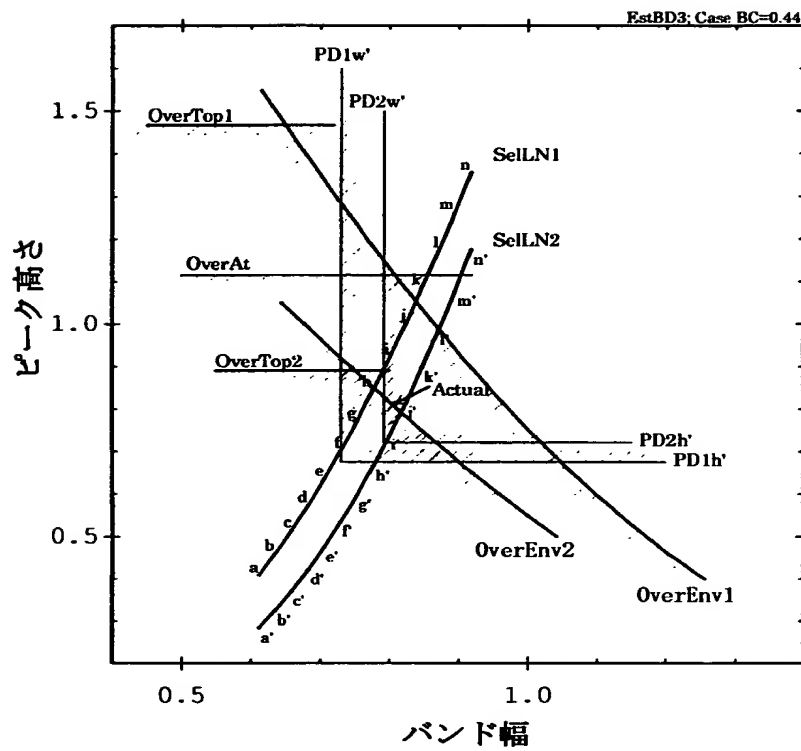
【図 11】



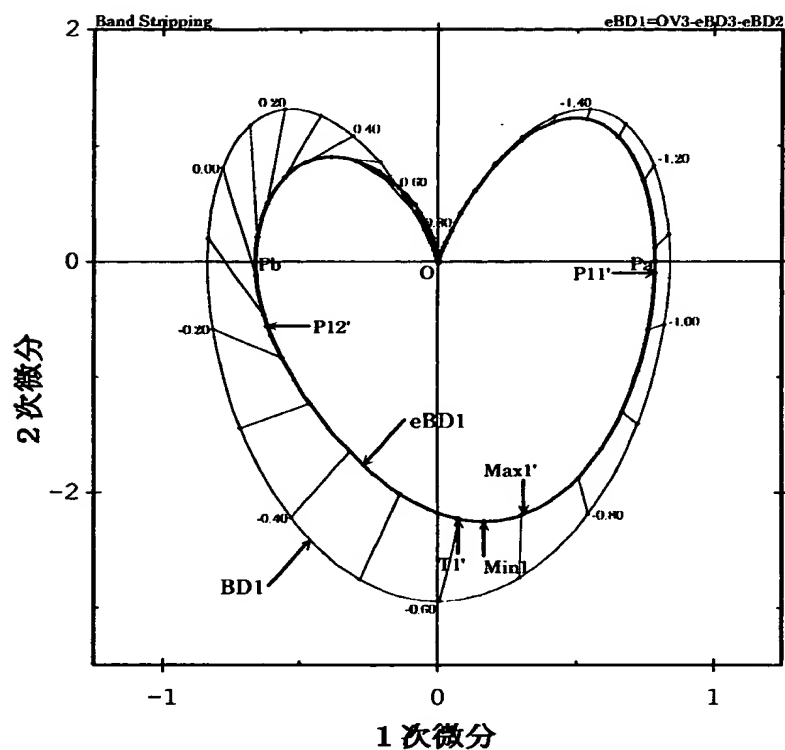
【図 12】



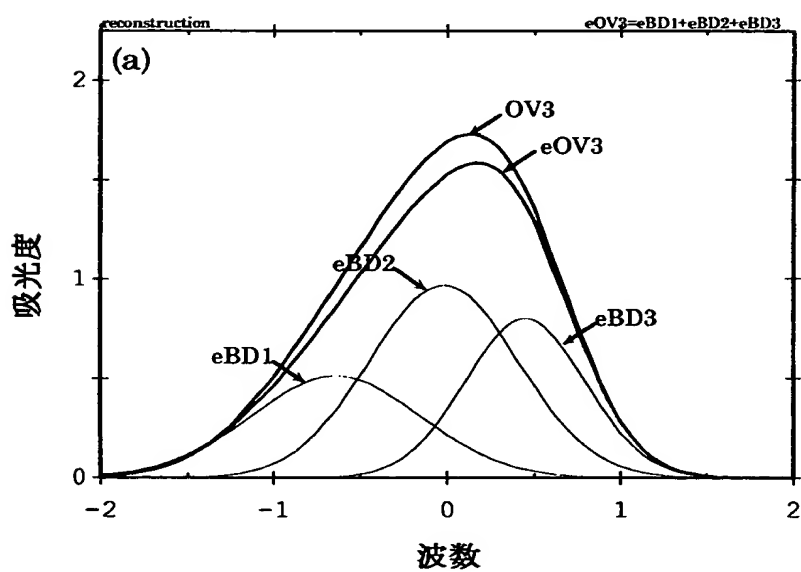
【図 13】



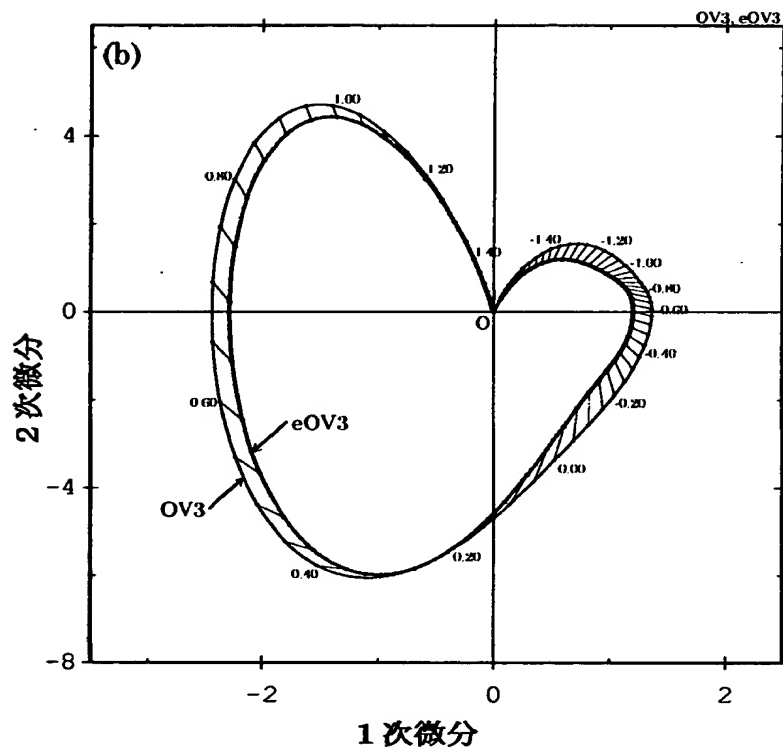
【図 14】



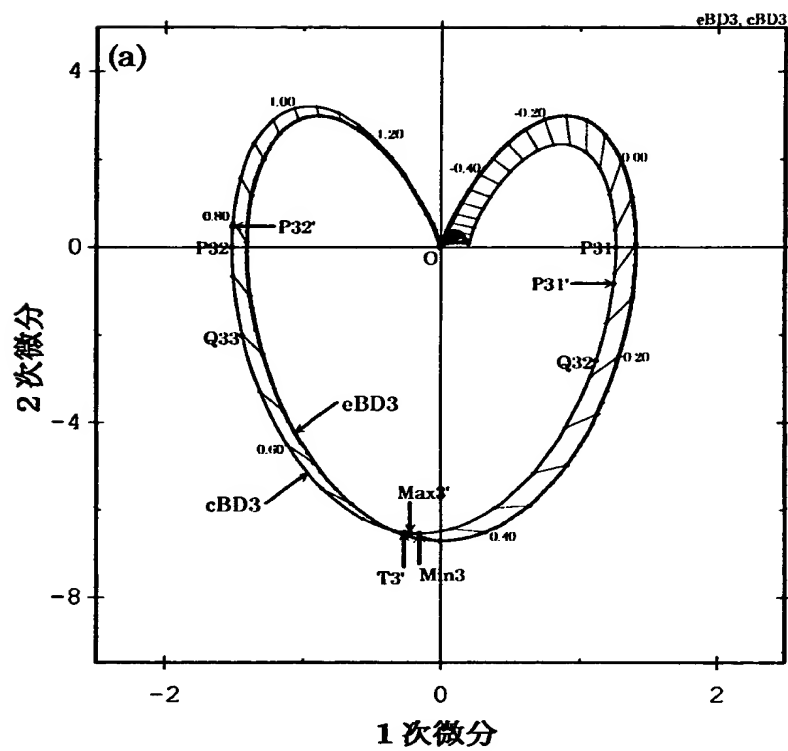
【図 15】



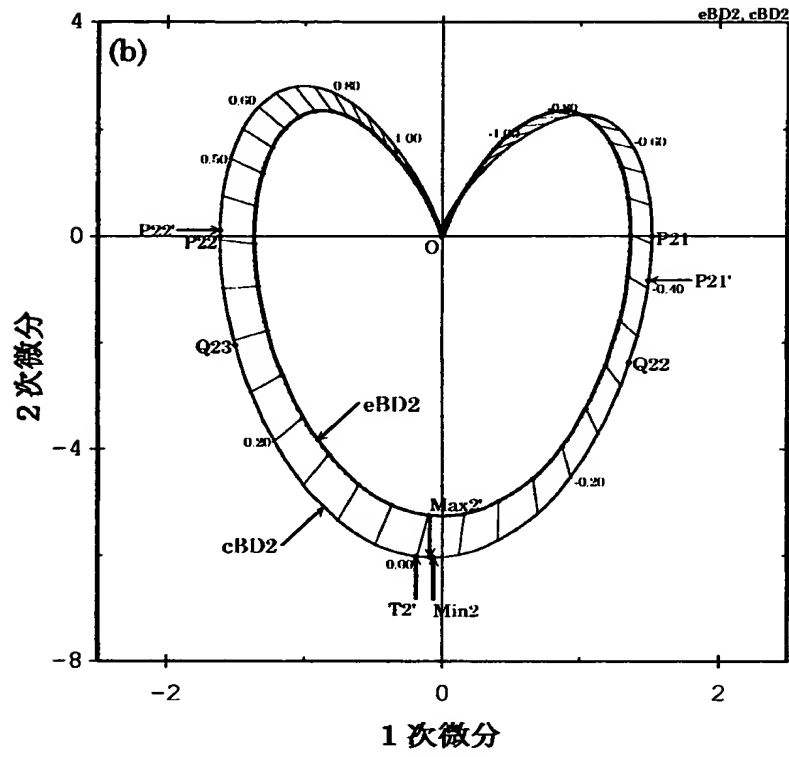
【図 16】



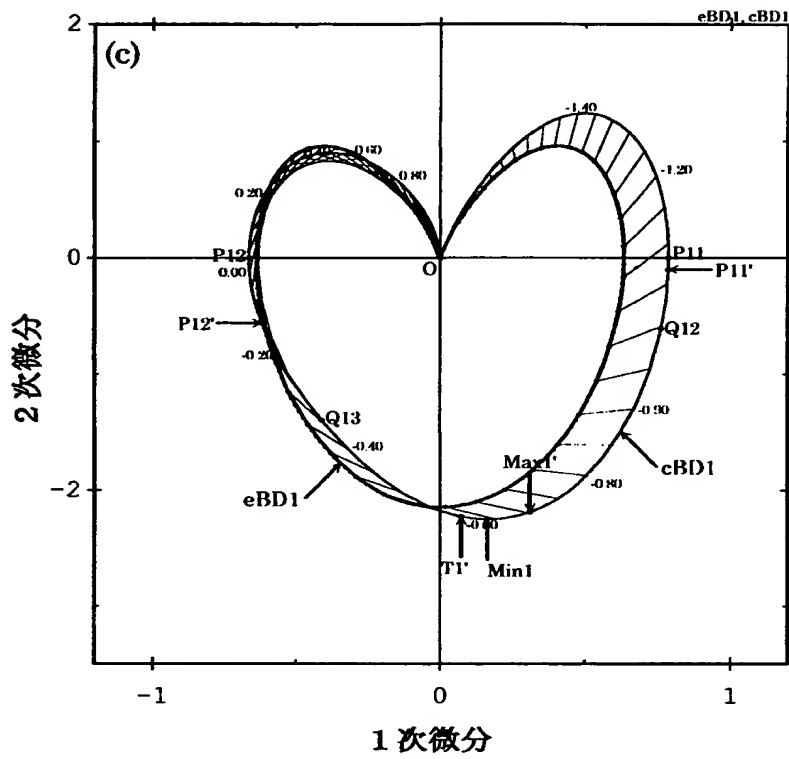
【図 17】



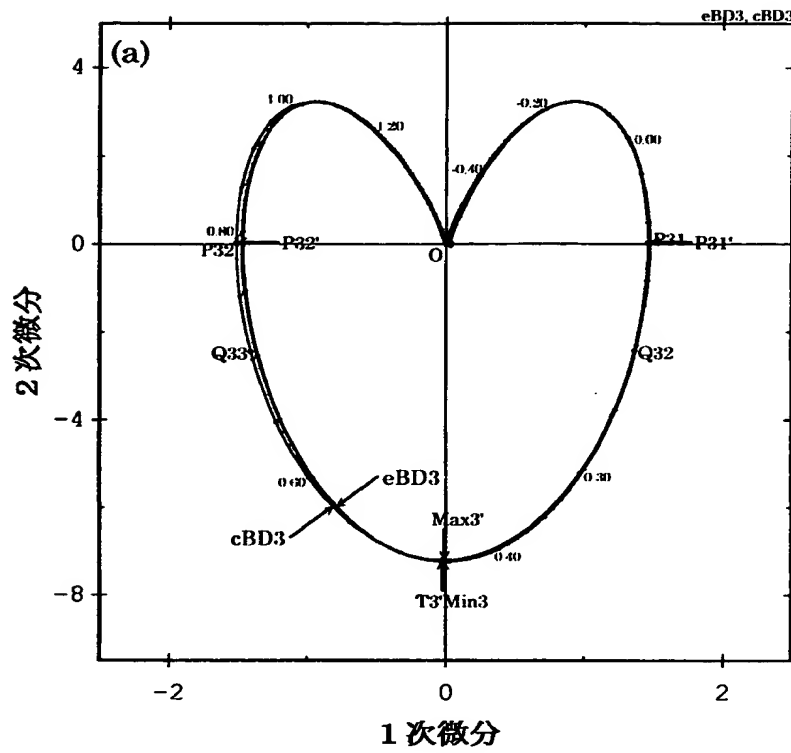
【図 18】



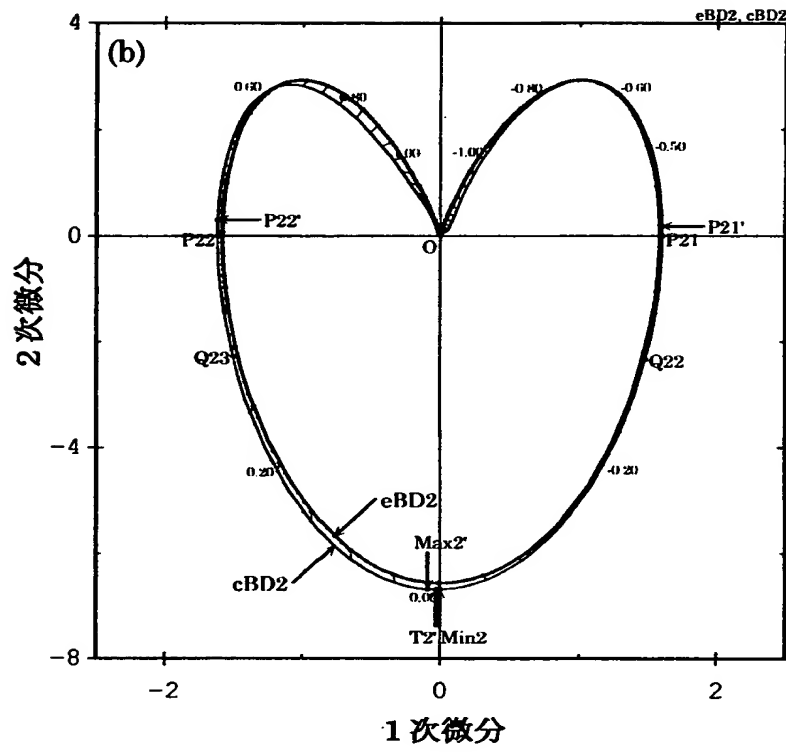
【図19】



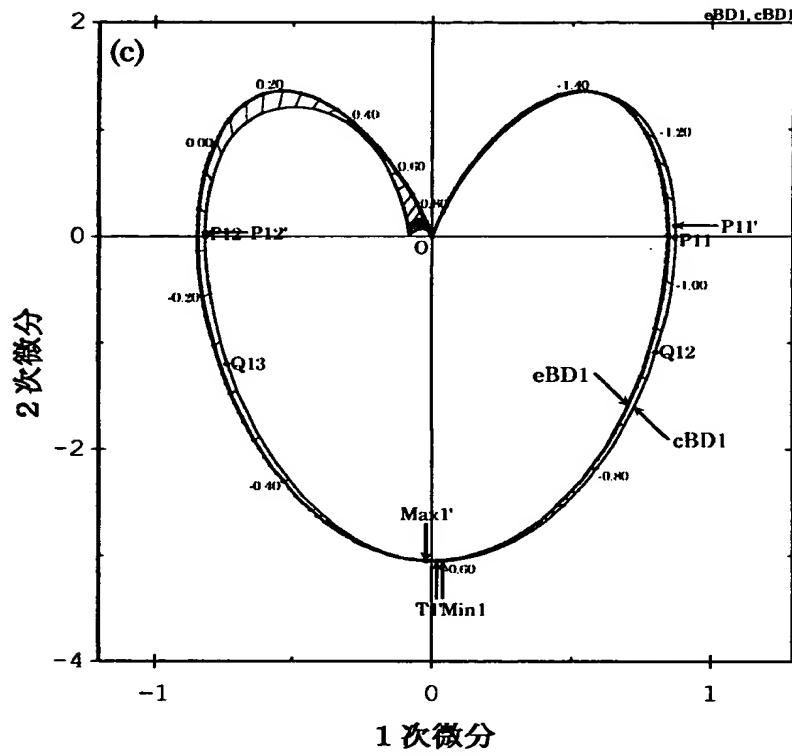
【図 20】



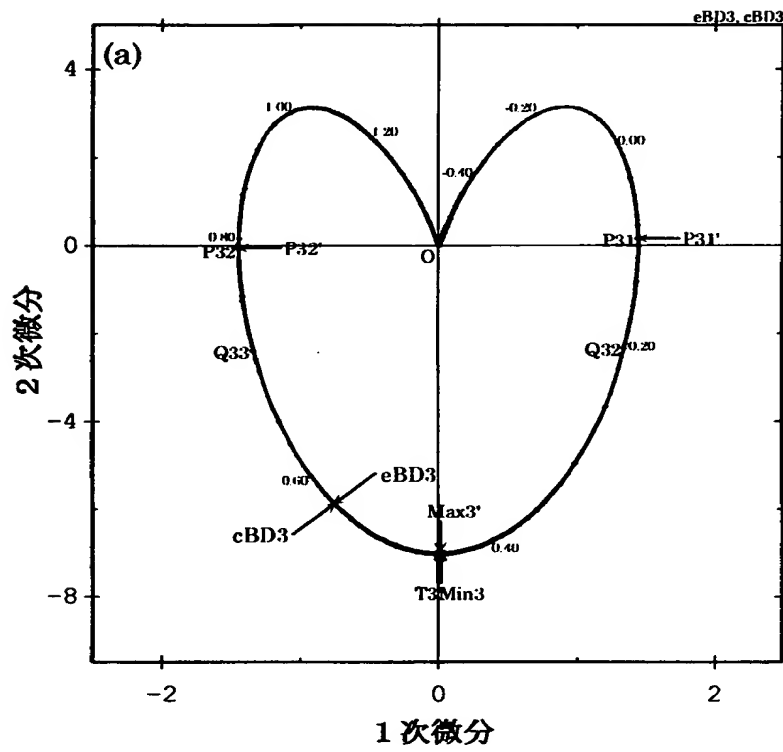
【図 2 1】



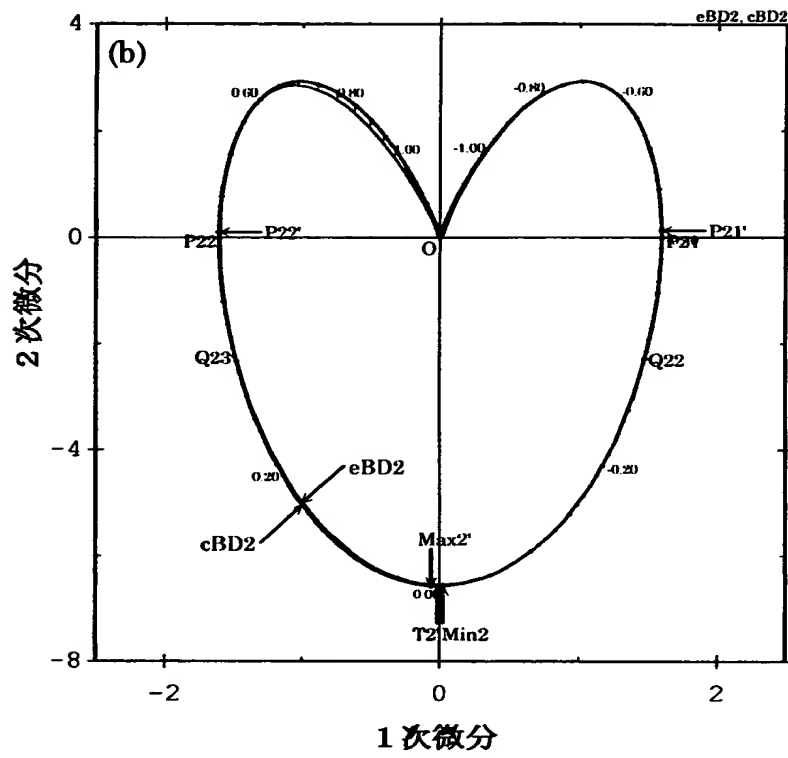
【図 22】



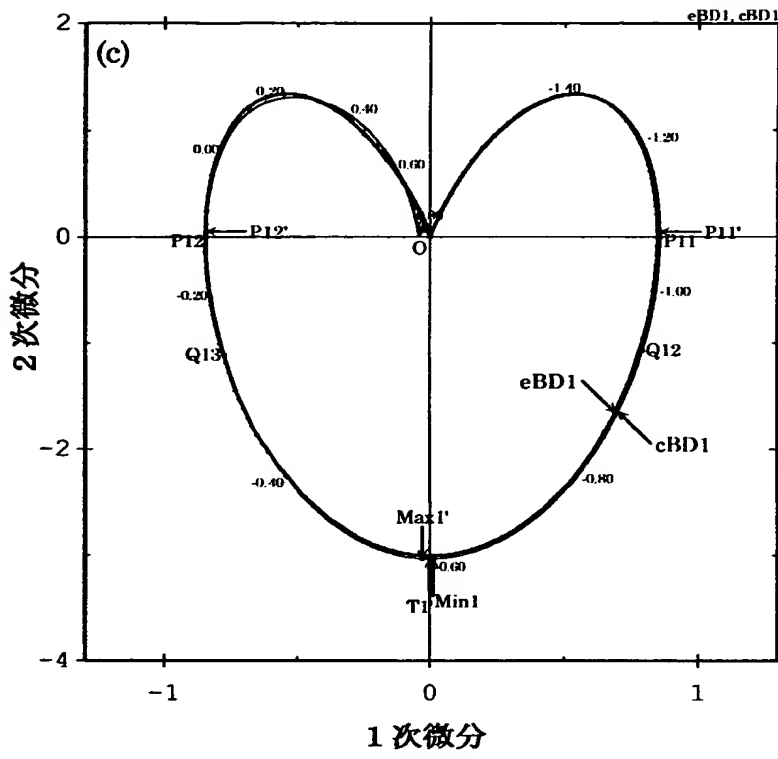
【図 2 3】



【図 24】



【図 25】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複数の成分バンドを含有しているスペクトルプロファイルを有する分析対象物について、その複数の成分バンドのパラメータを容易に推定することができるスペクトルデータの処理方法。

【解決手段】 所定の分析対象物について、スペクトルデータを準備し、上記スペクトルデータに微分スペクトル 2 次元プロファイルを作成し、該微分スペクトル 2 次元プロファイルの所定の特徴情報に基づいて、少なくとも 1 つの成分バンドを推定する。推定された成分バンドを除去したプロファイル又は微分スペクトル 2 次元プロファイルに対して、同様の方法で他の成分バンドを推定することを繰り返して順次成分バンドを推定することにより、分析対象物のスペクトルプロファイルを構成する成分バンドを推定する 2 次元表現によるスペクトルデータの処理方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [500131963]

1. 変更年月日 2000年 3月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府豊中市新千里東町2丁目7番C25-103号
氏 名 小足 克衛